

Molybdännitrid als Material für Feststoff-Elektroden

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der

Universität Zürich

von

Jürg Hertz

aus Zürich

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1980

W. Schneider, Druckerei, Zürich

1981

Nachdem die Material-
für Feststoff-Elektroden



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507218_0009

Molybdännitrid als Material für Feststoff-Elektroden

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der

Universität Zürich

von

Jürg Hertz

aus Zürich

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1980

W. Schneider, Druckerei, Zürich

Motykowski'sche Methode für Feststoff-Substanzen

von Prof. Dr. M. Motykowski

Lehrstuhl für Organische Chemie, Universität Leiden

Leiden, 1911

Verlag von J. B. Wolters, Leiden



1911

1911

Druck von J. B. Wolters, Leiden

1911

Verlag von J. B. Wolters, Leiden

Herrn Prof.Dr.H.R.Oswald, unter
dessen Leitung die vorliegende
Dissertation entstand, danke ich
herzlich für seine Unterstützung.

Ohne die tatkräftige, menschliche
und fachliche Hilfe einer grossen
Zahl von Freunden und Kollegen wäre
es mir kaum möglich gewesen, diese
Arbeit zu Ende zu führen.
Ihnen allen möchte ich an dieser
Stelle meinen aufrichtigen Dank
aussprechen.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung und Problemstellung	7
2. Literaturübersicht	10
2.1. Edelmetalle	10
2.2. Kohlenstoff	12
2.3. Quecksilber	13
2.4. Weitere Elemente	14
2.5. Verbindungen	15
2.5.1. Boride	16
2.5.2. Carbide	17
2.5.3. Nitride	17
2.5.4. Silicide	19
2.5.5. Oxide	19
3. Systemwahl	21
3.1. Anforderungen	21
3.2. Wahl des Elektrodenmaterials	23
3.3. Weshalb eine Schicht?	26
4. Darstellung der Schichten	28
5. Methoden zur Untersuchung des Systems	31
5.1. Trägermaterial	31
5.2. Nitridschicht	32
5.3. Kontaminationsschicht	33
5.4. Elektrodenvorgänge	34
6. Charakterisierung des Elektrodenmaterials	42
6.1. Morphologie	42
6.2. Kristallografie	45
6.2.1. Substrat	45
6.2.2. Deposit	50
6.2.3. Epitaxie zwischen Molybdän und $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$	52

	Seite
6.3. Oberflächenuntersuchungen	58
6.3.1. Uebersicht	58
6.3.2. Zuordnung der Mo(3d)-Signale	61
6.3.3. Stöchiometrie der Oxidschicht	63
6.3.4. Dicke der Oxidschicht	65
6.3.5. Morphologischer Aufbau der Oxidschicht	66
6.3.6. Stöchiometrie der Nitridschicht	68
6.3.7. Homogenität der Nitridschicht	70
7. Elektrochemische Messungen mit Molybdännitrid-Elektroden	72
7.1. Elektrochemische Stabilität	72
7.1.1. Untersuchung des Potentialfensters	72
7.1.2. Kathodische Grenze	76
7.1.3. Anodische Grenze	78
7.2. Verhalten der Elektrode gegenüber Redoxsystemen	85
7.2.1. Das System Tl^+/Tl	86
7.2.2. Das System Sn^{4+}/Sn^{2+}	89
7.2.3. Die Reduktion von Nitrobenzol	91
7.2.4. Weitere Redoxsysteme	93
8. Schlussfolgerungen	96
9. Zusammenfassung	99
10. Angaben zu den verwendeten Apparaten	101
11. Literaturverzeichnis	102

1. Einleitung und Problemstellung

Ein Katalysator ist eine Substanz, welche die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion verändert, ohne selbst dabei verbraucht zu werden [1]. Handelt es sich beim Katalysator um einen Festkörper, d.h. läuft die Reaktion an der Grenzfläche zwischen Festkörper und Flüssigkeit oder Gas ab, so spricht man von heterogener Katalyse.

Elektrochemische Reaktionen laufen ab, indem an einer Elektrode, d.h. an der Grenzfläche zwischen metallischem und ionischem Leiter Elektronen übertragen werden. Dabei wird häufig die Elektrodenoberfläche nicht verändert; sie dient lediglich als Substrat für den Reaktionsablauf. Elektrodenreaktionen können in diesem Sinn als heterogen katalysiert betrachtet werden; man bezeichnet sie als elektrokatalysiert [2,3]. Während die Reaktionsgeschwindigkeit bei der heterogenen Katalyse nur durch die Variation der Temperatur verändert werden kann, ist bei der Elektrokatalyse die analoge Grösse -die Nettostromdichte- zusätzlich potentialabhängig. Dies hat zur Folge, dass die Aktivierungsenergie und damit die Stoffumsatzrate der Elektrodenreaktion durch Veränderung des Potentials in einem weiten Bereich variiert werden kann. Die Geschwindigkeit des Elektronentransfers an der Elektrode ist ausserdem stark abhängig von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Elektrodenmaterials. Obwohl öfters versucht worden ist, Zusammenhänge zwischen diesen Eigenschaften und der elektrokatalytischen Aktivität einer Elektrode zu finden, ist es bis heute nicht gelungen, zutreffende Voraussagen über die Eignung eines bestimmten Materials als Elektrodenrohstoff zu machen [4].

Für die verschiedenartigen Anwendungsgebiete der Elektrochemie besteht ein ständiger Bedarf nach neuen Elektrodenmaterialien mit spezifischen Eigenschaften. So sind insbesondere für voltammetrische Untersuchungen Elektroden nötig, an denen Redox-Reaktionen ablaufen können, ohne dass sich im untersuchten Potentialgebiet die Oberfläche der Elektrode verändert. Die für diese Zwecke meistens verwendeten Elektroden aus Platin oder Kohlenstoff zeigen die Bildung von Adsorptions- oder Oxidschichten, die sich bei gewissen Messungen störend auswirken können.

Chemisch inerte Materialien, die ausserdem eine genügend grosse elektrische Leitfähigkeit aufweisen, sind bei den hochtemperaturfesten Materialien, insbesondere bei den Boriden, Carbiden, Nitriden und Siliciden zu finden. Ueber ihre Eignung für elektrochemische Zwecke sind in der Literatur widersprüchliche Angaben zu finden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der Synthese derartiger Verbindungen nach herkömmlichen Methoden häufig Produktgemische entstehen. Ausserdem wurde im allgemeinen der Charakterisierung vermeintlich gleicher Materialien verschiedener Herkunft zu wenig Gewicht beigemessen.

An unserem Institut bestehen für die Herstellung refraktärer Materialien aussergewöhnlich gute Möglichkeiten, die es erlauben, reproduzierbar gut definierte Produkte zu erhalten. In der vorliegenden Arbeit soll eines dieser im Plasma dargestellten Materialien auf seine Eignung als Elektrodenmaterial untersucht werden.

Aus den erwähnten Gründen wird dabei besonderes Gewicht auf die strukturelle Charakterisierung und die Abklärung der Oxidationsempfindlichkeit der Oberfläche gelegt.

Elektrochemische Untersuchungen an dem gewählten System sollen Aufschluss geben über den für die Voltammetrie geeigneten Potentialbereich, sowie über das Verhalten verschiedener redox-aktiver Spezies an der Elektrode.

2. Literaturübersicht

2.1. Edelmetalle

Auf Grund der geforderten Elektrodeneigenschaften bieten sich die Edelmetalle mit ihrer chemischen Widerstandsfähigkeit und der guten elektrischen Leitfähigkeit als Materialien an. So verwendete schon Bancroft 1892 eine Platinelektrode bei der erstmaligen Bestimmung eines Redoxpotentials [5].

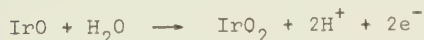
Verschiedene Autoren bemerkten im Verlaufe der Zeit Unregelmäßigkeiten in den Messresultaten, mit deren Erklärung man sich in den fünfziger Jahren zu beschäftigen begann. Bei der Untersuchung von Stromdichte-Potentialkurven an Platin stellte man je nach Potential der Vorpolarisierung kathodische oder anodische Ströme fest, die auf die Adsorption von Wasserstoff an der Oberfläche, bzw. auf die Bildung von Oxidschichten zurückzuführen sind [6]. Bei Arbeiten in oxidierenden Medien konnte die Ausbildung von Oberflächenoxiden auch ohne anodische Polarisierung der Elektrode festgestellt werden [7], wobei die Zusammensetzung der Schicht stark von der chemischen und mechanischen Vorbehandlung des Materials abhängt. Eine Analyse der Oxidschicht zeigt, dass PtO und PtO_2 an der Oberfläche vorliegen, wobei der Anteil an PtO im allgemeinen viel höher ist als jener von PtO_2 [8].

Auch andere Edelmetalle wie Gold, Palladium und Rhodium zeigen ein ähnliches Verhalten. Gold ist dabei chemisch weniger leicht oxidierbar, bildet dafür, insbesondere in Gegenwart von Cl^- , bereitwillig Komplexe [9]; in Abwesen-

heit von Komplexbildnern ist Gold allerdings stabiler als Platin. Die Oxidation der Oberfläche verläuft häufig stufenweise; so findet man bei Palladium als Vorstufen zum Oxid $\text{Pd}(\text{OH})_2$ und $\text{Pd}(\text{OH})_4$ [7].

Rhodium zeigt sich in seinem Adsorptionsverhalten für Wasserstoff von allen Edelmetallen am Pt-ähnlichsten. Im Unterschied zu Platin bildet es aber keine Oxidschichten bei anodischer Polarisation, sondern geht vermutlich als Oxo-Komplex in Lösung [10].

Das Oxidationsverhalten von Iridium-Elektroden ist relativ kompliziert. Man unterscheidet zwischen reversibler Bildung von Hydroxiden an der Oberfläche, die ebenfalls reversibel in Oxid übergeführt werden, und der nachfolgenden irreversiblen Weiteroxidation [10]:



IrO_2 verfügt selbst wieder über gute elektrische Leitfähigkeit und kommt analog RuO_2 als Elektrodenmaterial in Frage (vgl. z. B. 2.2.5.). Bevor sich RuO_2 an der Oberfläche von Ruthenium-Metall gebildet hat, gehen allerdings bei anodischer Polarisation beträchtliche Mengen an Ruthenium in Lösung [11].

2.2. Kohlenstoff

Kohlenstoffelektroden werden in der Elektronanalytik hauptsächlich für Untersuchungen anodischer Prozesse verwendet, wo Platin und andere Edelmetalle wegen der Ausbildung von Oxidschichten die Auswertung komplizieren.

Reiner Graphit mit seiner porösen Schichtstruktur ist anfällig auf Störungen, die durch Einlagerung von Fremdatomen zwischen den Schichten hervorgerufen werden. Um diese Nachteile zu umgehen, werden modifizierte Kohlenstoffelektroden verwendet.

Durch Verreiben von Graphit mit wachsähnlichen Substanzen erreicht man eine Imprägnierung, die verhindert, dass Fremdatome aus der Lösung ins Elektrodenmaterial hinein diffundieren. Den gleichen Zweck verfolgt auch die Verwendung von Glaskohlenstoff und pyrolytischem Graphit. Glaskohlenstoff wird durch Pyrolyse von unschmelzbaren Polymeren bei ca. 1000°C (Festkörperpyrolyse) hergestellt. Er ist amorph, kompakt, hart und damit mechanisch schlecht bearbeitbar.

Pyrolytischer Graphit wird durch thermische Zersetzung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen auf einem Substrat gewonnen, und seine Eigenschaften können durch Variation der Abscheidungstemperatur beeinflusst werden [12].

Die Oberfläche aller Kohlenstoffelektroden zeigt eine grosse Bereitschaft, Fremdatome zu adsorbieren und mit ihnen stabile Einlagerungsverbindungen zu bilden [13]. Ein weiteres Problem zeigt sich in der Bildung von Oxidationsprodukten der Oberflächenatome; man findet neben

Alkohol- und Carbonyl-Gruppierungen auch komplexere, chinoiden Verbindungen, wie sie in Fig.1 gezeigt sind.

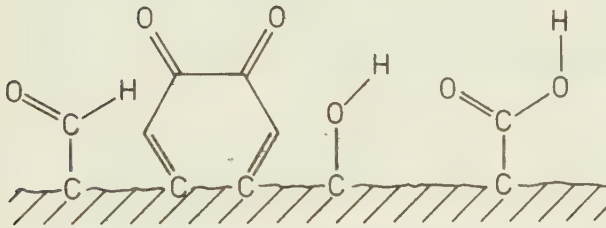


Fig.1 Oberflächenoxide auf Kohlenstoff-Elektroden

Die elektrokatalytische Aktivität von Kohlenstoff-Elektroden ist stark abhängig von der Kohlenstoff-Modifikation einerseits und der mechanischen, chemischen und elektrischen Vorbehandlung andererseits [14]. Reproduzierbare Messresultate können somit nur erhalten werden, wenn die Elektrodenoberfläche durch Polieren häufig erneuert und die Vorbehandlung der Elektrode immer nach dem genau gleichen Schema vorgenommen wird.

2.3. Quecksilber

Quecksilber nimmt mit seinem Schmelzpunkt von -39°C eine besondere Stellung in der Reihe der Elektrodenmaterialien ein. Verwendet als tropfende oder strömende Elektrode mit ständig erneuerter Oberfläche und begünstigt durch eine hohe kathodische Ueberspannung, kann Quecksilber für

kathodische Untersuchungen eingesetzt werden, bei denen feste Reaktionsprodukte entstehen. Die anodische Grenze für die Anwendbarkeit der Elektrode liegt unterhalb des Oxidationspotentials des Sauerstoffes und ist gegeben durch die anodische Auflösung des Quecksilbers.

2.4. Weitere Elemente

In der Literatur findet sich eine grosse Zahl von Arbeiten, die die Eignung weiterer Elemente für allgemeine oder spezielle elektroanalytische Anwendungen behandeln.

Es zeigt sich, dass die refraktären Metalle am ehesten für allgemeine Anwendungen geeignet sind. So findet man für Niob eine bedingte Eignung als Redox-Elektrode [15] und für Titan, Vanadium, Molybdän und Nickel genügend inertes Verhalten, dass sie als Indikatorelektroden für amperometrische Endpunktsanzeigen in Titrationen verwendet werden können [16].

Viele Metalle wurden auf ihr Potential als Funktion des pH einer Lösung untersucht. Dabei wurde unter anderen Aluminium als geeignete Indikatorelektrode für Säure-Base-Titrationen befunden [17,18,19].

Anstelle von Quecksilber in der Polarografie wurde verschiedentlich Gallium verwendet [20,21], das insbesondere in nichtwässrigen Medien gewisse Vorteile aufweist.

Im Sinne einer ionenselektiven Elektrode für die Sauerstoff-Bestimmung in wässrigen Medien wurden Osmium [22] und Thorium [23] untersucht, wobei jedoch keine wesentli-

chen Vorteile gegenüber den später entwickelten Membran-Detektoren (sog. Clark-Elektrode) bestehen.

Für die potentiometrische, bzw. die amperometrische Bestimmung von F^- wurde die Eignung von Tantal [24,25] und Zirkon [26] abgeklärt, die aber beide Nachteile gegenüber der heute verwendeten LaF_3 fluoridsensitiven Elektrode aufweisen und aus diesem Grund nicht mehr gebräuchlich sind.

2.5. Verbindungen

In der Literatur finden sich drei prinzipiell verschiedene Anwendungsgebiete neuer Elektrodenmaterialien.

- Für die Synthese von vorwiegend metallorganischen Substanzen greift man immer mehr auf elektrochemische Methoden. Um bei der Synthese möglichst selektiv das Produkt herstellen zu können, wünscht man Elektroden, die spezifisch nur gerade das Edukt der entsprechenden Reaktion adsorbieren. Durch chemische Modifizierung der Oberflächen, z.B. durch Bindung von Silanen an SnO_2 [27] können solche Eigenschaften gezielt erzeugt werden.
- Die Gewinnung der Elemente Wasserstoff und Sauerstoff aus der fotoelektrischen Zersetzung von Wasser erfordert halbleitende Materialien mit entsprechenden elektrischen und fotoelektrischen Eigenschaften. Hier werden Untersuchungen insbesondere auf dem Gebiet der halbleitenden Oxide (TiO_2 , PbO_2 , V_2O_5 , etc) [28,29] durchgeführt.

- Im Rahmen der vorliegenden Arbeit von Interesse sind Elektrodenmaterialien, die für voltammetrische Anwendungen entwickelt und untersucht werden. Wie bereits erwähnt, finden hier vor allem hochtemperaturfeste Materialien Verwendung. Die folgende Literaturübersicht behandelt demzufolge Arbeiten an Boriden, Carbiden, Nitriden, Siliciden und gewissen Oxiden.

2.5.1. Boride

Der für voltammetrische Zwecke verwendbare Potentialbereich von LaB_6 beträgt ca. 1 Volt und liegt je nach pH zwischen +0.2 und -1.4 V, gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode (GKE) [30]. Als mögliche Anwendungsgebiete wurde die Verwendung als Indikatorelektrode bei Säure-Base-Titrationen [31] sowie für die voltammetrische Bestimmung von Eu(III) [32] vorgeschlagen.

Als weniger geeignet werden die Boride von Ti, Cr, Mo und Mg beurteilt. Während CrB_2 und MoB auf Veränderungen im Redoxpotential der Lösung nicht reagieren, erfolgt die Potentialeinstellung an TiB_2 und MgB_4 zu langsam, als dass die Elektroden in der Praxis eingesetzt werden könnten [33].

2.5.2. Carbide

Borcarbid besitzt eine geringe Leitfähigkeit. Zusatz von Kohlenstoff und anschliessendes Tempern führen zu einem Material, das praktisch keine Oberflächenoxide bildet und in der Elektroanalytik verwendet werden kann [34]. Experimente mit B_4C anderer Herkunft ergaben weniger ermutigende Resultate; die Elektrode wurde als langsam, unreproduzierbar und störungsanfällig beschrieben [35,36].

Bei der Untersuchung anderer Carbide wurden, wie aus Tab.1 ersichtlich ist, z.T. widersprüchliche Resultate erhalten. Es muss angenommen werden, dass zumindest ein Teil derartiger Differenzen auf mangelnde Sorgfalt bei der Herstellung und Charakterisierung der Materialien zurückzuführen ist.

2.5.3. Nitride

Viele Nitride haben bezüglich ihrer chemischen und mechanischen Stabilität genau so gute Voraussetzungen für die Eignung als Redoxelektroden wie die Carbide, sind aber schwer herstellbar und aus diesem Grund nicht genügend erforscht. Einige Nitride, wie AlN und Si_3N_4 scheiden dabei schon von Anfang an aus, da sie einen zu grossen elektrischen Widerstand aufweisen [38]. Ebenfalls als ungeeignet taxiert wird ZrN , während sich an VN und CrN Redoxpotentiale relativ rasch einstellen [33]. TiN scheint in saurer Lösung zu korrodieren, ist aber in basischen Lösungen als Elektrode für gewisse Anwendungen geeignet [37].

Material	Herstellung, Werkstoff	Prozessart	Eignung	Bemerkungen	Lit.
W	C auf W, tempern, 1200°C	WC-Schicht	+	für saure Lsg.	37
W	Industrie	WC (?)	-		38
W ₂ C	unklar	gemahlen	+	anod. zerstörbar	38
W ₂ C	W+C, sintern, 1200°C	W ₂ C+WC	+		38
TaC	C auf Ta, tempern, 1200°C	TaC-Schicht	-	anod. korrodiert	37
TaC	Industrie	Ta+WC	+	rasche Pot'einst.	38
TaC	unklar	gemahlen	-	Passivschicht	39
TiC	Ti+WC, pressen	TiC-Schicht	-		37
TiC	Industrie	+ wenig Ti ₂ C TiC+C	+	korrodiert	38
TiC	Industrie		+	hoher Widerstand	38
TiC	unklar	gemahlen	-	nicht reproduzierbar	38
TiC	Industrie		-	langsame Pot'einst.	37
TiC	Industrie		+	langsame Pot'einst.	37
SiC	Si+C, sintern, 1000°C	ZrC	+		38
ZrC	Zr+C, pressen, 1200°C	VC	-		38
VO ₂ +C	VO ₂ +C, sintern, 1200°C	NbC+Oxide	+		38
NbC	NbO ₂ , sintern, 1200°C	Mo ₂ C+MoC	-		38
Mo ₂ C	Mo+C, pressen, 1200°C	Cr ₇ C ₃ , Cr ₃ C ₂	+/-	langsame Pot'einst.	38
Cr-Carbide	Cr+C, pressen, 1200°C		+/-	rasche Alterung	38
Fe ₃ C	Fe+C, sintern, 1200°C		+/-		38

Tab.1 Eignung von Carbiden als Elektrodenmaterial

2.5.4. Silicide

Obwohl gewisse Autoren die Silicide als Materialien generell für ungeeignet halten [38], findet man in anderen Arbeiten TiSi und Cr_3Si als geeignet beurteilt [33]. Ueber Molybdänsilicid existieren verschiedene Angaben, das Problem liegt hier in der Bildung von SiO_2 an der Oberfläche, welche zu nicht reproduzierbaren Resultaten führt [40].

2.5.5. Oxide

SnO_2 und In_2O_3 werden als optisch transparente Redoxelektroden häufig in Systemen verwendet, bei denen in situ spektroskopische Messungen durchgeführt werden sollen. Sie sind in einem Bereich zwischen 0 und 1.5 V (GKE) verwendbar, und bisher sind keine Oberflächenreaktionen bekannt [41].

Während reines WO_3 an der Oberfläche ternäre Verbindungen bildet, wenn es in Lösungen mit redoxaktiven Spezies polarisiert wird [42], zeigen Wolframbronzen weniger reaktives Verhalten [43,44,45]. Natriumwolframate können mit variablen Gehalten an Na hergestellt werden, wodurch auch die elektrochemischen Eigenschaften in gewissen Grenzen gezielt variierbar sind [46]. Bei wiederholter anodischer Polarisierung scheint Na aus der Bronze herauszudiffundieren, und es bildet sich eine WO_3 -Oberfläche mit den entsprechenden Eigenschaften [47].

RuO_2 hat besonders in letzter Zeit grosse Aufmerksamkeit auf sich gezogen [48]. An RuO_2 verläuft die O_2 -Entwicklung stark gehemmt, während die Oxidation von Cl^- zu Cl_2 ungehemmt abläuft [49,50]. Damit findet das Material besonders Anwendung in der industriellen Alkalichlorid-Elektrolyse [51]. RuO_2 lässt sich aber auch für elektroorganische Oxidationsprozesse verwenden [52], und es wurde die Eignung für die Oxidation von Methanol bei hohen Stromstärken abgeklärt [53].

3. Systemwahl

3.1. Anforderungen

Bei der Suche nach neuen Elektrodenmaterialien stellt sich die Frage, ob ein gezieltes Vorgehen auf Grund physikalischer und chemischer Eigenschaften des Materials möglich ist. Zu diesem Zweck wäre es nötig, Zusammenhänge zwischen solchen Daten einerseits und dem elektrochemischen Verhalten andererseits zu finden. Die folgende Tabelle 2 zeigt einige Korrelationsversuche bezüglich Parametern der Wasserstoffentwicklung in wässrigen Lösungen.

phys./chem.Parameter	elektrochem.Parameter	Lit.
Ordnungszahl	η_{H}	[54,55]
Schmelzpunkt	η_{H}	[56,57]
Austrittsarbeit	$\log i_{\text{O}}$	[58]
$D_{\text{M-H}}$, % d-Charakter	$\log i_{\text{O}}$	[59]
Härte	$\log i_{\text{O}}$	[60]
Struktur	$\log i_{\text{O}}$	[33]

$\log i_{\text{O}}$: Austauschstromdichte für H_2 -Entwicklung

η_{H} : Ueberspannung für H_2 -Entwicklung

$D_{\text{M-H}}$: Dissoziationsenergie Metall-Wasserstoff

Tab.2 Korrelationsversuche zwischen Materialparametern und elektrochemischen Daten der Wasserstoffabscheidung

Verschiedene Autoren beschäftigten sich mit diesen Korrelationen und kamen zu widersprüchlichen Schlüssen. Während in einer Arbeit [61] bemerkt worden ist, die vorliegenden Korrelationen seien vor allem darauf zurückzuführen, dass sowohl physikalische wie auch elektrochemische Parameter mit der Ordnungszahl periodisch variierten und damit logischerweise auch Korrelationen zwischen physikalischen und elektrochemischen Parametern resultieren müssten, beurteilen andere Autoren die Korrelationen zwischen der Austrittsarbeit und der Wasserstoffaustauschstromdichte als gut [62].

Zusammenfassend muss gesagt werden, dass trotz aller Versuche eine befriedigende physikalische und chemische Interpretation der elektrochemischen Prozesse an verschiedenen Elektroden bis heute nicht möglich ist. Es ist zwar offensichtlich, dass das Verhalten abhängig ist vom morphologischen, strukturellen und elektronischen Aufbau, doch ist man in der Suche nach neuen Materialien heute noch auf empirisches Vorgehen angewiesen.

Die Voraussetzungen, die damit an ein neues Material gestellt werden müssen, sind:

- genügend grosse elektrische Leitfähigkeit
- chemisch inertes Verhalten gegenüber Elektrolytlösungen, in denen gearbeitet werden soll
- reproduzierbare Herstellung.

3.2. Wahl des Elektrodenmaterials

Die meisten Elemente des Periodensystems können binäre Verbindungen mit Stickstoff eingehen. Die dabei entstehenden festen Nitride lassen sich gemäss ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften in drei Klassen einteilen [63]:

- Die Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie die Elemente der Gruppe IIIA inklusive Lanthaniden und Aktiniden und die B-Metalle (Cu, Zn, Cd, etc.) bilden salzartige Nitride. Sie zeigen vorwiegend heteropolaren Bindungscharakter mit den entsprechenden Merkmalen wie grossem elektrischem Widerstand (Isolatoren), sowie Hydrolyseempfindlichkeit.
- Vorwiegend kovalente Bindungen liegen in den diamantartigen Nitriden vor. Sie werden vor allem mit den Elementen der Gruppe IIIB und mit Si gebildet. Die bekanntesten Vertreter sind kubisches BN, Si_3N_4 , AlN, GaN und InN. Alle zeichnen sich durch ihre ausserordentliche Härte und ihren hohen elektrischen Widerstand aus und werden auf Grund dieser Eigenschaften als nichtmetallische Hartstoffe bezeichnet.
- Die Elemente der Gruppen IVA-VIA bilden mit Stickstoff metallische Nitride, die zu den metallischen Hartstoffen gezählt werden. Ihre gemeinsamen charakteristischen Merkmale sind ihre metallische Leitfähigkeit und die grosse mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit. In Tab.3 werden einige physikalische Eigenschaften der metallischen Nitride zusammengefasst und mit den entsprechenden Daten von Platin verglichen [64].

substanz	Farbe	Struktur	Gitterkonst. [nm]	Härte Knoop	Smp. [°C]	spez. el. Widerst. [μΩcm]	Dichte [g/cm ³]
TiN	gold	kfz	0.422	2450	2950	25	5.21
ZrN	gelb	kfz	0.456	1520	2955	21	7.1
HfN	gold	kfz	0.452	1640	3330	33	13.6
VN	braun	kfz	0.413	1520	2350*	85	7.04
NbN	grau	kfz	0.439	1400	2630*	78	8.3
TaN	grau	hex	0.518(a) 0.291(c)	1060	2930*	128	15.5
TiN $\text{Mo}_2\text{N}(r)$ W_2N	lt/grau	kfz	0.415	1090	1500*	640	6.0
	grau	kfz	0.417	630	*	20	8.0
	grau	kfz	0.412	n.b.	*	nicht best.	12.2
Pt	grau	kfz	0.392	ca.200	1772	19.6	21.45

kfz: kubisch flächenzentriert
 krz: kubisch raumzentriert
 hex: hexagonal dichtest gepackt
 * : Zersetzung

Tab.3 Physikalische Daten von Nitriden verglichen mit Pt

Die chemische Widerstandsfähigkeit von nitridierten Metallen geht aus der Literatur hervor [65] und wird durch die Tatsache bestätigt, dass für viele industrielle Anwendungen Carbide und Nitride als korrosionsfeste Oberflächenschutzschichten verwendet werden.

Einige der erwähnten Nitride wurden bereits untersucht und für ungeeignet befunden (siehe z.B. 2.5.3.), andere sind schwierig herzustellen oder erscheinen im Hinblick auf praktische Anwendungen als zu ausgefallen.

Molybdänmetall ist als Ausgangsmaterial für die Synthese von Molybdännitrid einfach, billig und in hoher Reinheit kommerziell erhältlich. Das Nitrid existiert in drei verschiedenen Phasen [66]; eine tetragonal verzerrte β -Phase der Zusammensetzung Mo_2N , eine $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ Phase mit kubisch flächenzentriertem Gitter und eine hexagonale δ -Phase mit erhöhtem Stickstoffanteil (MoN). Die δ -Phase ist thermodynamisch nicht stabil, und die β -Phase bildet sich nur unter speziellen experimentellen Bedingungen bevorzugt aus. Die γ -Phase zeigt eine Leitfähigkeit, die in der Größenordnung derjenigen von Platin liegt (siehe Tab.3), und einen einfachen strukturellen Aufbau, der die kristallografische Charakterisierung erleichtert.

3.3. Weshalb eine Schicht?

Um reproduzierbare Resultate zu erhalten, ist es nötig, mit gut definierten Proben zu arbeiten. Zum besten Verständnis von Elektrodenvorgängen führen Arbeiten an Einkristallen. Solche Arbeiten sind vor allem an Edelmetallen wie Platin und Silber [67] durchgeführt worden, jedoch findet man heute auch Untersuchungen an WO_3 und an halbleitenden Oxid-Einkristallen, die im Zusammenhang mit der Photoelektrolyse des Wassers durchgeführt wurden [68].

Es wäre nun allerdings wirklichkeitsfremd, ein Material, dessen praktische Verwendbarkeit abgeklärt werden soll, anhand eines Einkristalls zu untersuchen. Es werden hier vielmehr einfach und reproduzierbar herstellbare Proben verlangt. Die refraktären Materialien mit ihren hohen Schmelzpunkten und ihrer im allgemeinen grossen Härte können nicht zur Homogenisierung aufgeschmolzen werden und sind mechanisch schlecht bearbeitbar. Herstellung und Bearbeitung durch Sintern und Pressen führt, wie in der Literatur beschrieben, häufig zu schlecht definierten Produktgemischen (siehe z.B. 2.5.2.).

Als Ausweg bietet sich die Herstellung von Produktschichten auf gut definierten, ev. vororientierten Substraten an. Derartige Schichten sind unter geeigneten Voraussetzungen reproduzierbar herstellbar, und die mechanische Bearbeitung kann bereits am metallischen Substrat erfolgen, so dass die harten Produkte nicht mehr weiter behandelt werden müssen. Verwendet man vororientierte Substrate, z.B. gewalzte Bleche, so wachsen im allgemeinen auch die Schichten in einer bevorzugten kristallografischen Orientierung zum Substrat auf, und man kann im besten Fall die

Messungen an quasi-einkristallinen Proben durchführen.

Unter geeigneten Bedingungen lassen sich in einem nicht-isothermen Stickstoffplasma reproduzierbar γ -Mo₂N-Schichten auf Molybdän herstellen [69].

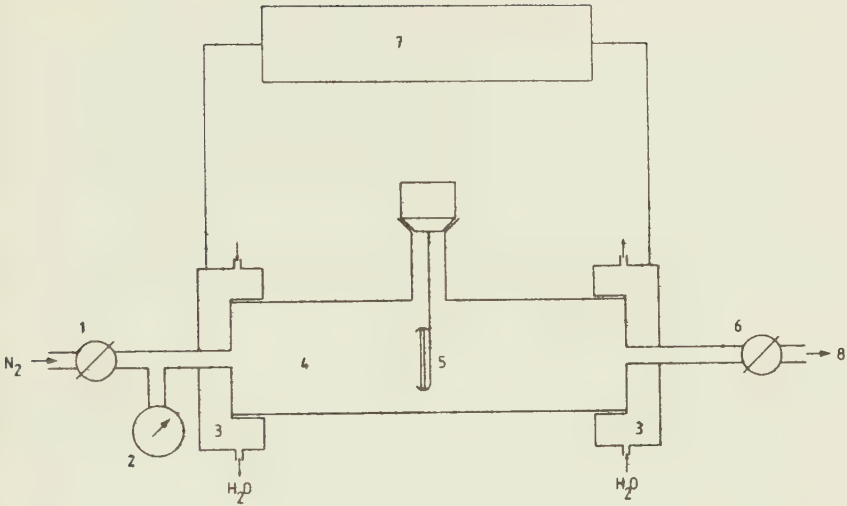
Damit sind die Anforderungen an ein neues Elektrodenmaterial gemäss Abschnitt 3.1. erfüllt, und die vorliegende Arbeit wird an plasma-erzeugten γ -Mo₂N-Schichten auf Molybdän ausgeführt.

4. Darstellung der Schichten

Die Synthese von Molybdännitrid durch Nitridieren des Metalls mit molekularem Stickstoff gelingt erst bei hohem Druck und hoher Temperatur (30 Atm, 1100°C) [70]. Bei den üblicherweise verwendeten Synthesemethoden mit Ammoniak oder Stickstoff/Wasserstoff-Gemischen wird Wasserstoff in das Nitrid mit eingebaut [70]. Ebenfalls verunreinigte Produkte werden bei der Synthese durch Zersetzung von flüchtigen Molybdänverbindungen erhalten [71].

Wirz [69] hat an unserem Institut eine Darstellungsmethode entwickelt, die mit einem nichtisothermen Stickstoff-Niederdruckplasma arbeitet. Die innere Energie bei derartigen Entladungen erreicht Werte, die unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen mehreren tausend Kelvin entsprechen würden. Die Temperatur des Neutralgases und der Probe kann dabei durch geeignete Wahl der experimentellen Bedingungen den Anforderungen angepasst werden. Die Methode erlaubt die Darstellung kontaminationsfreier Nitridschichten auf Molybdän, deren Phasenzusammensetzung durch die Wahl von Spannung und Strom der Entladung kontrolliert werden kann. Figur 2 zeigt den schematischen Aufbau der Versuchsanordnung, wie sie für die Synthese von γ -Mo₂N-Schichten auf Molybdän verwendet wurde (Für nähere Angaben siehe Ref. 69).

Gewalztes Molybdänblech (Goodfellow Metals, Cambridge, Reinheit 99.9 %, 0.1 mm dick) wurde zu Scheiben mit einem Durchmesser von 9 mm abgedreht. Die so erhaltene Probe wurde im Ultraschallbad nacheinander mit zweifach destilliertem Wasser, Ethanol und Aceton gereinigt und anschließend im Probenhalter locker befestigt. Die Apparatur wurde



- 1 Einlassventil für nachgereinigten Stickstoff
- 2 Manometer
- 3 wassergekühlte Elektroden
- 4 Entladungsrohr (Pyrex, Länge 80 cm, Durchmesser 10 cm)
- 5 Probenhalter mit Probe
- 6 Gasauslassventil
- 7 Hochfrequenzgenerator (4 kW, 1 MHz) mit Impedanzanpassung
- 8 Vakuumpumpen (Rotations- und Quecksilber-Diffusionspumpe) mit Kühlfalle (fl. N₂)

Fig.2 Schematische Darstellung der Nitridierungsapparatur

evakuiert und vor dem Zünden der Entladung mehrfach mit Stickstoff gespült.

Die Nitridierung erfolgte im allgemeinen bei einer Generator-Leistung von 4 kW und im strömenden Stickstoff (1 Torr, Durchflussrate $0.32 \text{ Torr} \cdot \text{s}^{-1}$). Dabei erreichte die Probe Temperaturen um ca. 800°C (Rotglut). Unter diesen Bedingungen wird die Bildung des stickstoffreicheren $\delta\text{-MoN}$ verhindert, und man erhält praktisch ausschliesslich die Hochtemperaturphase ($\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$).

Die Dicke der erhaltenen Nitridschicht wurde auf Grund der Gewichtszunahme der Probe abgeschätzt. Je nach Nitridierungszeit, die zwischen zwei Minuten und zwei Stunden lag, konnten Schichtdicken zwischen 200 nm und $50 \mu\text{m}$ bestimmt werden.

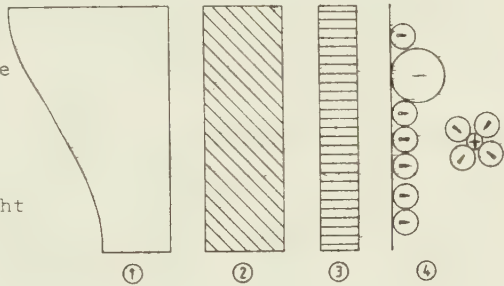
Da sich die später beschriebenen elektrochemischen Experimente als schichtdickenunabhängig erwiesen, wird im folgenden zwischen den einzelnen Proben nicht unterschieden.

5. Methoden zur Untersuchung des Systems

Figur 3 zeigt den vollständigen Aufbau einer Elektrode und des Uebergangs Elektrode/Elektrolyt.

Fig.3 Schichtaufbau
einer Elektrode

- 1 Trägermaterial
- 2 Nitridschicht
- 3 Kontaminationsschicht
- 4 Elektrolyt



Für die vollständige Charakterisierung müssen die einzelnen Bereiche sowie die Uebergänge zwischen den Schichten bekannt sein. Im folgenden werden die Untersuchungsmethoden, die bei der Charakterisierung der einzelnen Schichten verwendet wurden, kurz beschrieben.

5.1. Trägermaterial

Die Charakterisierung des Trägermaterials gestaltet sich relativ einfach. Während Information über die Reinheit vom Hersteller geliefert wird, bedürfen die Oberflächenstruktur, die Kristallografie der Walztextur sowie die Verunreinigung der Oberfläche eingehender Untersuchungen.

Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie (REM) geben Aufschluss über die Oberflächenbeschaffenheit der Probe.

Die Rauheit der Oberfläche kann mit Hilfe eines Zusatzes zum Lichtmikroskop mit der Tolansky-Vielstrahlinterferenzmethode eruiert werden. Dabei wird aus den Linienabständen der charakteristischen Interferenzbilder auf die Relieftiefe geschlossen. Eine exakte Bestimmung kann allerdings nur an Bruchkanten, d.h. an scharfen Reliefstufen vorgenommen werden. In den vorliegenden, weichen Walztexturen beschränkt man sich daher auf Vergleiche zwischen beschichtetem und unbeschichtetem Molybdän.

Verschiedene Röntgenbeugungsverfahren geben Aufschluss über Vorzugsorientierungen, die vom Walzen der Bleche herrühren.

Oberflächenverunreinigungen, insbesondere das Vorliegen von Oxidschichten, werden durch Fotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Im Vergleich mit anderen oberflächensensitiven Methoden hat XPS den Vorteil, dass gleichzeitig die Elementzusammensetzung und der chemische Aufbau (Bindungscharakter, Oxidationszahl) dünner Oberflächenschichten analysiert werden können.

5.2. Nitridschicht

Die Dicke der Nitridschicht wird abgeschätzt durch Verfolgen der Gewichtszunahme während der Nitridierung. Diese gravimetrische Schichtdickenbestimmung kann anhand einzelner Proben durch morphologische Untersuchungen an Bruchkanten kontrolliert werden. Dabei wird ein nitridiertes Blech gebrochen und die Bruchkante im REM betrachtet. Da sich das Nitrid in seiner Morphologie vom Molybdän unterscheidet, kann die Schichtdicke ausgemessen und entsprechend der verwendeten Vergrößerung berechnet werden.

Die Phasenanalyse von dünnen, kristallinen Schichten ist mittels Röntgen-Pulverdiffraktion in Reflexion gut möglich. Dabei lassen sich im Extremfall Phasenanteile oder Verunreinigungen von bis zu 10^{-3} Mol% erfassen.

Der Charakter der Phasengrenze zwischen Trägermaterial und Schicht ist einerseits bestimmt durch die Kontaminationsschicht, die sich vor der Nitridierung auf dem Molybdänblech befand und anderseits durch die Strukturbeziehung zwischen Substrat und Deposit. Eine mögliche epitaktische Verwachsung kann mit Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchungen eruiert werden. Durchstrahlbare Proben (Bleche) werden dabei wie Einkristalle behandelt und in einer Spezialhalterung auf einen Goniometerkopf montiert. Aus dem Vergleich von Precessionaufnahmen vor und nach der Nitridierung können Rückschlüsse auf die Art der Verwachsung zwischen Substrat und Deposit gezogen werden. Rückstrahl-aufnahmen nach der Laue-Methode führen an nicht ideal einkristallinen Proben zu schwer auswertbaren Reflexionsdiagrammen und können daher für die Untersuchung von Blechen nicht verwendet werden.

5.3. Kontaminationsschicht

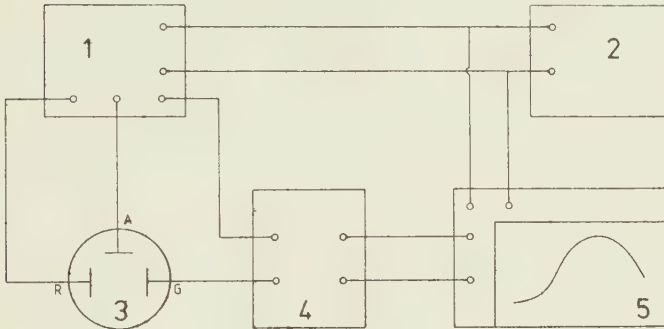
Das Verhalten eines Elektrodenmaterials wird stark durch die Existenz von Adsorptions- und Kontaminationsschichten beeinflusst [72]. Es ist deshalb wichtig, die Existenz, Zusammensetzung und Dicke einer eventuell vorhandenen Oxid- oder Kontaminationsschicht an der Elektrodenoberfläche zu kennen. Wie für die Analyse der entsprechenden Schichten des Trägermaterials bietet sich auch hier die Fotoelektro-nenspektroskopie als Analysenmethode an. Durch quantitative

Auswertung der Spektren lässt sich die Stöchiometrie der Oberflächenspezies sowie die Dicke der Kontaminationsschicht abschätzen. Wenn zusätzlich durch Sputtern mit Argon-Ionen Material abgetragen wird, können Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung und damit Information über die Kontaktfläche zwischen Nitrid und Kontaminationsschicht gewonnen werden.

5.4. Elektrodenvorgänge

Während die Untersuchung des Elektrodenmaterials mit seinen Schichten durch statische Analysenmethoden erfolgt, müssen für die Beurteilung von Elektrodenvorgängen dynamische Prozesse herangezogen werden. Veränderungen an der Elektrodenoberfläche und in der elektrischen Doppelschicht, wie Bildung von Oberflächenfilmen, Adsorptions- und Desorptionserscheinungen und Elektronentransferreaktionen können aus den Zusammenhängen Stromdichte-Potential, Stromdichte-Zeit und Potential-Zeit entnommen werden.

Figur 4 zeigt die experimentelle Anordnung, mit der Strom-dichte-Potential (i/E)- Kurven aufgenommen werden können.



- 1 Potentiostat
- 2 Funktionsgenerator
- 3 Zelle
- 4 Amperemeter
- 5 XY-Schreiber
- R Referenzelektrode (GKE)
- A Arbeitselektrode
- G Gegenelektrode (Pt)

Fig.4 Messanordnung für die Aufnahme von i/E -Kurven

Durch einen Potentiostaten (1) wird der Arbeitselektrode (A) ein Potential relativ zu einer Referenzelektrode (R) aufgezungen. Dieses Potential kann mit Hilfe eines Funktionsgenerators (2) zeitlich variiert werden. Der im Gegenelektrodenkreis fließende Strom wird mit einem Amperemeter (4) gemessen. Auf einem XY-Schreiber (5) wird der fließende Strom in Funktion des angelegten Potentials aufgezeichnet.

Der bei vorgegebener Ueberspannung fliessende Strom setzt sich aus verschiedenen Teilströmen zusammen. Bei stationären Messbedingungen bestimmen im allgemeinen Transportvorgänge als langsamste Teilschritte das Erscheinungsbild von i/E -Kurven. Die hier interessierenden, wesentlich schneller ablaufenden Durchtrittsreaktionen sind aus diesem Grunde meistens nicht zu erkennen. Beim Uebergang von stationären zu instationären Bedingungen, d.h. bei einer Steigerung der Potentialvorschubgeschwindigkeit treten aber die Durchtrittsreaktionen gegenüber Transportvorgängen immer mehr hervor.

Unter zyklischer Voltammetrie versteht man das mehrfache, jeweils aufeinanderfolgende, rasche Durchlaufen eines Potentialbereiches in kathodischer und anodischer Richtung unter gleichzeitiger Messung des Zellstromes. Die Auswertung von zyklischen Voltammogrammen erlaubt die Interpretation von Oberflächenreaktionen im Hinblick auf die Anzahl übertragener Elektronen bei Durchtrittsreaktionen, das Vorliegen von Folgereaktionen (Kombination mehrerer Reaktionsmechanismen), Reversibilität und den Einfluss von Adsorptionseffekten.

Figur 5 zeigt ein typisches zyklisches Voltammogramm einer Platin-Elektrode, wie es analog in der Literatur gefunden werden kann [73]. Auf der Platin-Oberfläche befindet sich beim Anfangspotential von -0.23 V (GKE) eine Adsorptionsschicht, bestehend aus atomarem Wasserstoff. Beim Durchlaufen des Potentialbereiches in anodischer Richtung erfolgt bei etwa 0 V (GKE) die Oxidation zu H^+ (I). Oberhalb 0.8 V (GKE) wird Sauerstoff an der Elektrode absorbiert, und es werden Pt-Oxide gebildet (II). Beim nachfolgenden Durchlaufen in kathodischer Richtung zeigt sich die Reduk-

tion der zuvor gebildeten Oxidschicht und die Desorption des adsorbierten Sauerstoffes in einem gut ausgebildeten kathodischen Peak. Praktisch symmetrisch zum anodischen Kurvenverlauf verläuft die reversible Bildung der Wasserstoff-Adsorptionsschicht mit nachfolgender Reduktion zu atomarem Wasserstoff [74].

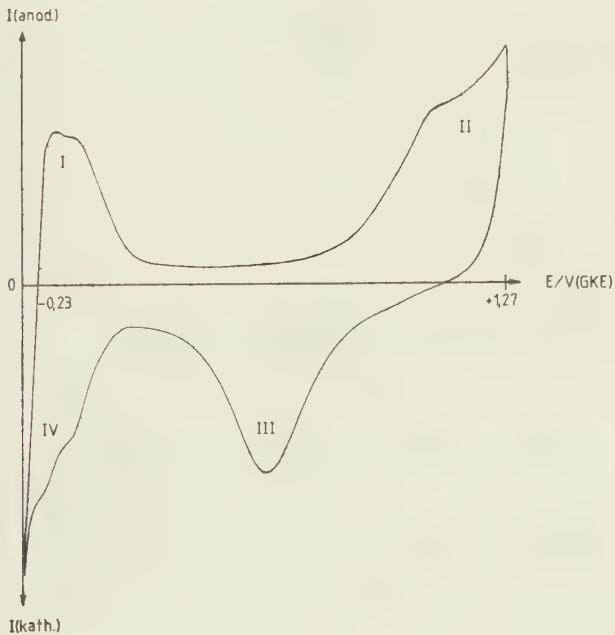


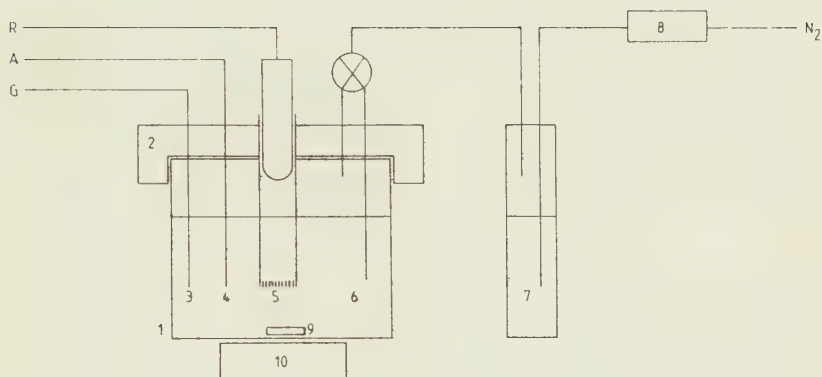
Fig.5 Zyklisches Voltammogramm von Pt in 0.5 M H_2SO_4

Die Kinetik von Adsorptionsreaktionen ist abhängig von der Oberflächenstruktur des Elektrodenmaterials und der Existenz von oberflächenaktiven Verunreinigungen im Elektrolyt. Aussagekräftige Resultate werden demzufolge nur erhalten, wenn geeignete Messbedingungen eingehalten werden.

Bei allen durchgeführten Messungen wurde folgenden Punkten besondere Beachtung geschenkt:

- Verwendung von Reinstwasser (zweifach in Quarzapparatur destilliert oder Aktivkohlefiltration mit anschliessendem Ionentausch und Ultrafiltration (Millipore-System))
- Verwendung reiner Chemikalien (pro analysi)
- Arbeiten in sauerstofffreien Lösungen
- Abdecken der Randbereiche der Elektrodenoberfläche gegen die Lösung (veränderte Oberflächenstruktur gegen den Rand hin)

Ausserdem wurde versucht, auch die übrigen Messparameter, wie geometrische Anordnung der Elektroden, Grösse der Arbeitselektrode, Uebergangswiderstand zwischen Arbeitselektrode und Messgerät, etc. möglichst konstant zu halten. Mit Hilfe der in Fig. 6 und 7 gezeigten Messanordnungen konnten die gestellten Anforderungen weitgehend erfüllt werden.



- 1 Messgefäß, Pyrex, 50 ml
- 2 PVC-Deckel mit diversen Durchführungen
- 3 Gegenelektrode (Pt-Draht)
- 4 Arbeitselektrode (siehe Fig.7)
- 5 Referenzelektrode mit Doppelstromschlüssel
- 6 N_2 -Einleitung mit Hahn
- 7 Waschflasche
- 8 Oxysorb (N_2 -Nachreinigung)
- 9 Magnetrührer
- 10 Rührmotor

Fig.6 Verwendete elektrochemische Messzelle

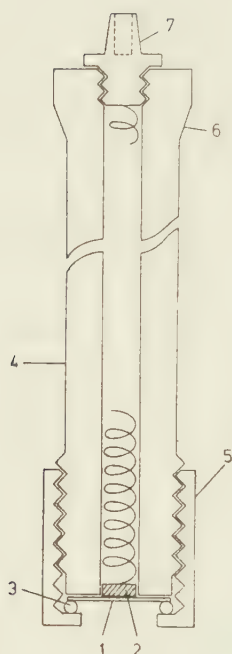


Fig.7 Elektrodenhalter

- 1 Probe (Blech)
- 2 Goldkontakt
- 3 O-Ring, Viton
- 4 Schaft, Polyethylen
- 5 Ueberwurfmutter, Teflon
- 6 NS 14,5 mm
- 7 Anschluss für Bananenstecker

Die gerührte Lösung wird während zehn Minuten mit Stickstoff, der über Oxysorb sauerstofffrei gemacht wurde, gespült. Während der Messung, die in ungerührter Lösung erfolgt, wird Stickstoff über den Elektrolyten geleitet. Eine Verunreinigung des Elektrolyten durch ausfließende Lösung aus der Referenzelektrode wird verhindert durch Verwendung eines Doppelstromschlüssels, der mit dem gleichen Leitelektrolyten gefüllt ist wie das Messgefäß.

Die Probe in Form einer Scheibe mit Durchmesser 9 mm und einer Dicke von 0.1 mm wird im Probenhalter montiert. Zur

Aufrechterhaltung des elektrischen Kontakts wird ein Goldplättchen mit einer Messingfeder gegen die Rückseite der Probe gepresst. Die gesamte Anordnung besitzt einen Widerstand von weniger als 10 Ohm. Durch eine Ueberwurfmutter aus Teflon wird ein Viton O-Ring gegen die Oberfläche der Probe gepresst und begrenzt die der Lösung ausgesetzte Fläche auf 28 mm².

6. Charakterisierung des Elektrodenmaterials

6.1. Morphologie

Die verwendeten Molybdänbleche zeigen im Rasterelektronenmikroskop (REM) eine Walztextur, d.h. eine parallele Rillung der Oberfläche. Aus dem Vergleich der Reliefstruktur vor und nach der Nitridierung wird versucht, Hinweise auf die Homogenität der Schichtdicke zu erhalten.

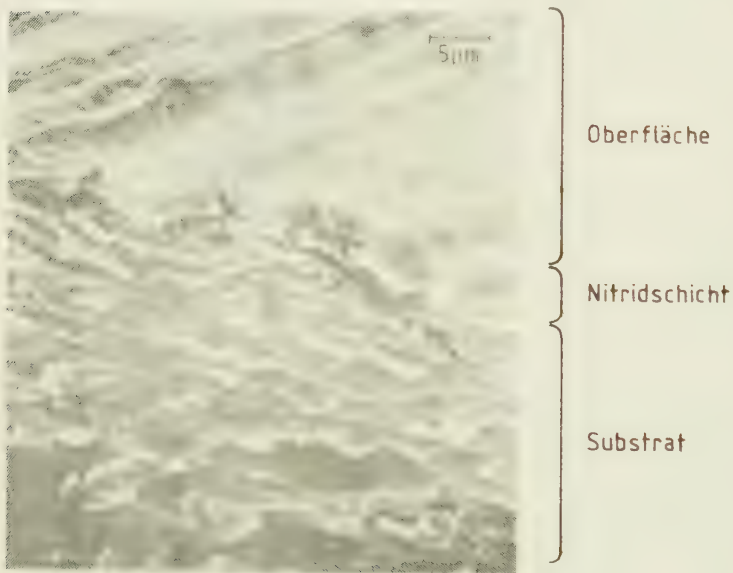


Fig.8 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchkante eines nitridierten Molybdänbleches.

Figur 8 zeigt die Bruchkante eines nitridierten Bleches. Da sich das Bruchverhalten des duktilen Metalls von demje-

nigen der harten, spröden Nitridschicht unterscheidet, ist auch die Morphologie der beiden Schichten unterschiedlich. Die Bruchkante des Metalls weist eine lamellenförmige Struktur in der Blechebene auf, während das Nitrid entlang einer scharfen Kante gebrochen ist.

Wird die Dicke der Nitridschicht aus der REM-Aufnahme mit der gravimetrisch bestimmten Schichtdicke verglichen, so zeigt sich eine gute Uebereinstimmung.

Gravimetrisch	4.6 μm
REM	4.2-5.0 μm

Die Tiefe des Reliefs an der Oberfläche ist aus den REM-Aufnahmen schwierig abzuschätzen. Die ausgeprägtesten, erkennbaren Rillen sind etwa 4-6 μm tief, während sich die durchschnittliche Oberflächenrauheit in der Grössenordnung von ca. $\pm 1 \mu\text{m}$ bewegt.

Bei der Tolansky-Vielstrahlinterferenzmethode werden Stufenhöhen auf Grund von Versetzungen im Interferenzmuster bestimmt [75]. Da bei den vorliegenden Proben weniger Stufen als vielmehr wellenförmige Höhenunterschiede untersucht werden, muss die Auswertemethode leicht modifiziert werden (Fig.9).

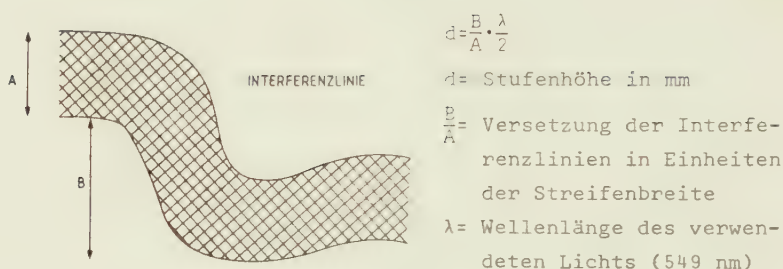


Fig.9 Auswerten von Tolansky-Vielstrahlinterferenz-Aufnahmen

Figur 10 zeigt vergleichsweise zwei Interferenzaufnahmen je einer nitrierten und einer unnitrierten Probe. Bei beiden können etwa die gleichen Relieftiefen bestimmt werden. Man findet in Übereinstimmung mit den REM-Aufnahmen kleine Stufen in der Größenordnung zwischen 0.5 und 1 μm und grössere Erhebungen bzw. Täler von etwa 3-5 μm Tiefe.

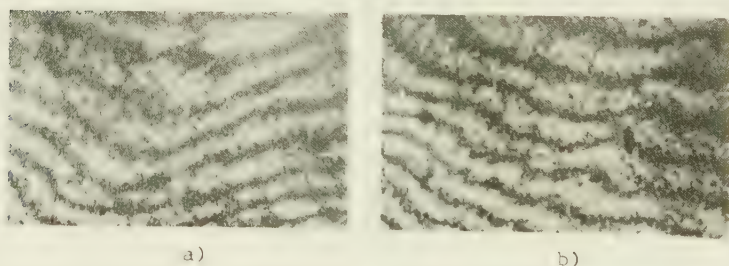


Fig.10 Vergleich von Tolansky-Interferogrammen einer nicht-nitrierten (a) und einer nitrierten (b) Probe

Auf Grund der durch die Nitridierung unveränderten Reliefstruktur und des homogenen Aussehens der Probe kann geschlossen werden, dass das Molybdänblech von einer gleichmässigen Nitridschicht bedeckt ist.

6.2 Kristallografie

6.2.1. Substrat

Molybdän kristallisiert in einem kubisch raumzentrierten Gitter mit einer Gitterkonstante von $a=d_{100}=0.315 \text{ nm}$ [76]. Aus der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ lässt sich für die Verwendung von Cu-Strahlung folgendes Röntgen-Pulverdiagramm ableiten (Tab.4).

h k l	d[nm]	2 θ
1 1 0	0.223	40.54
2 0 0	0.157	58.67
2 1 1	0.129	73.74
2 2 0	0.111	87.71
3 1 0	0.100	101.54
2 2 2	0.091	116.10
3 2 1	0.084	132.84
4 0 0	0.079	156.92

Tab.4 Reflexlagen für ein Röntgen-Pulverdiagramm von Mo

Die normale Intensitätsverteilung des Diagramms von Molybdän ohne Vorzugsorientierung geht aus dem Röntgendiffraktogramm (Zählrohrgoniometer in Reflexion) von reinem Molybdänpulver hervor (Fig.11).

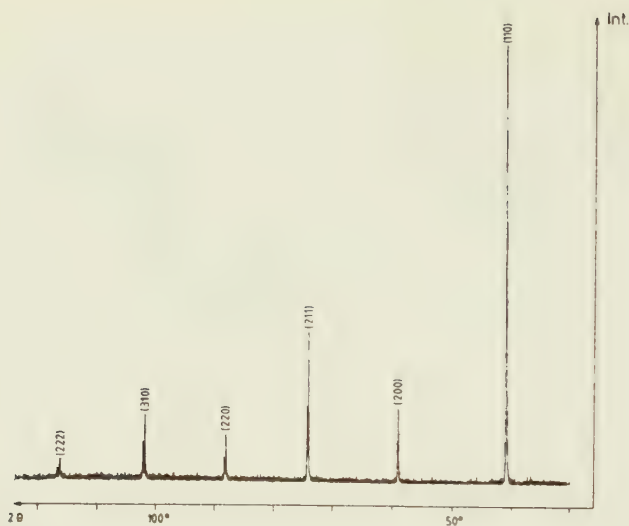


Fig.11 Röntgendiffraktogramm von Molybdän-Pulver
($\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung)

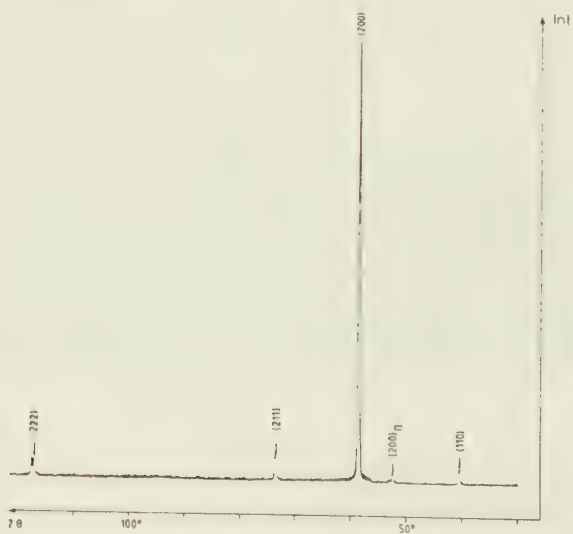


Fig.12 Röntgendiffraktogramm eines Molybdän-Blechtes
($\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung)

Die verwendeten gewalzten Molybdänbleche zeigen eine davon abweichende Intensitätsverteilung (Fig. 12), die auf eine durch das Walzen hervorgerufene Vorzugsorientierung hinweist.

Der (200)-Reflex ist stark überhöht, während alle übrigen Reflexe kleinere Intensitäten aufweisen als beim Molybdän-Pulver. Es liegt also eine Walztextur des Molybdänbleches mit Hauptorientierung (100) parallel der Oberfläche vor. Diese Orientierung ist allerdings nicht sehr ausgeprägt, so dass auch andere Netzebenen, wie (110), (112) und (111) parallel der Oberfläche gefunden werden. Es fällt auf, dass die festgestellten Reflexe alle zur {110}-Zone gehören.

Um die kristallografische Orientierung des Molybdäns vollständig zu beschreiben, wurde versucht, mit Precessionaufnahmen, bei denen das Blech als "quasi-Einkristall" angesehen wurde, weitere Information über die Lage kristallografischer Achsen innerhalb einer Ebene zu erhalten. Die Röntgenbeugungsaufnahme, bei der der Primärstrahl senkrecht auf die Blechoberfläche auftraf, zeigt eine Überlagerung von Beugungsbildern verschiedener Netzebenen. Die Lage, die Intensität und die Indizierung der erhaltenen Reflexe werden in Fig. 13 und 14 schematisch dargestellt.

Wie im Röntgenpulverdiagramm erscheinen auch hier die Reflexe der (100)-Ebene am intensivsten, wobei das Auslöschungsgesetz für ein kubisch innenzentriertes Gitter erfüllt ist. Im weiteren sind die Reflexe der (111)-, (211)- und (311)-Ebene sichtbar. Auch hier ist das Auslöschungsgesetz erfüllt, allerdings finden sich auf Grund der geringen Intensität nicht alle erlaubten Reflexe. Die Intensität des (110)-Reflexes auf dem Röntgen-Pulverdiagramm ist im Verhältnis zu untexturiertem Molybdän sehr klein. Dies führt zum Fehlen der entsprechenden Beugungspunkte auf dem Pseudo-Einkristalldiagramm des Mo-Blechtes. Alle gefundenen Ebenen haben die [011]-Richtung gemeinsam; die betreffenden Reflexe weisen dementsprechend grosse Intensität auf.



Fig.13 Wiedergabe der Precessionaufnahme eines Molybdänbleches (Mo $_{K\alpha}$ -Strahlung)

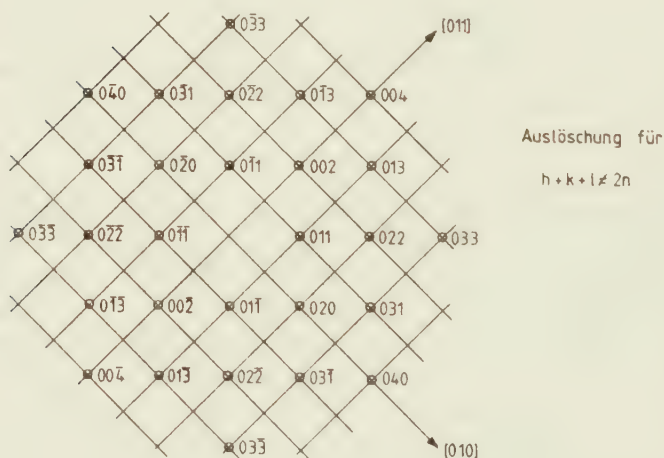


Fig.14 Gezeichneter Reflexsatz für Molybdän (100)-Ebene unter Berücksichtigung des Auslöschungsgesetzes

Die Textur der gewalzten Molybdänbleche lässt sich nun gemäss Fig.15 beschreiben.

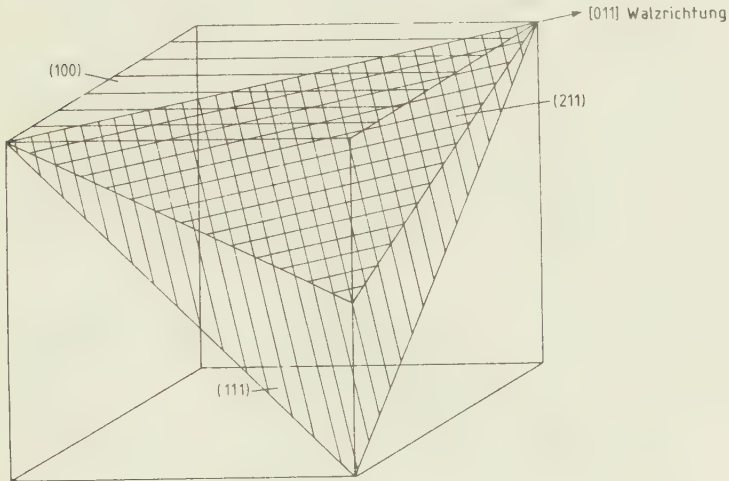


Fig.15 Walztextur der Molybdänbleche

Man findet eine strenge Uebereinstimmung zwischen der Walzrichtung und der $[011]$ -Richtung des Molybdängitters. Die Kristallite sind bevorzugt derart im Blech angeordnet, dass die (100) -Ebene parallel der Blechoberfläche liegt. Sie sind teilweise um die $[011]$ -Richtung verkippt, so dass auch andere Ebenen der $\{011\}$ -Zone parallel der Oberfläche zu liegen kommen. In Fig.15 sind zur Vereinfachung nur drei solcher Ebenen eingezeichnet. Diese Art von Walztextur ist auch für andere kubisch innenzentrierte Metalle bekannt [77].

6.2.2. Deposit

Die Struktur von $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ ist bisher nicht bestimmt worden. Aus früheren Arbeiten [74] ist bekannt, dass die Molybdänatome ein kubisch flächenzentriertes Gitter bilden. Die Anordnung der Stickstoffatome wurde erst später durch Elektronenbeugung ermittelt [78]. Dabei wurde ein Stickstoffatom im Zentrum der Elementarzelle gefunden, während ein weiteres Stickstoff-Atom statistisch auf den Kanten der kubischen Zelle verteilt ist. Die Zellparameter werden in den meisten Literaturstellen mit $a=0.416$ nm angegeben [79].

In der ASTM-Kartei [80] findet sich folgendes Röntgen-Pulverdiagramm (Tab.5) für untexturiertes $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$. Es wurde durch 2 θ -Werte für $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ergänzt.

d[nm]	I	h k l	2 θ
0.2404	100	1 1 1	37.407
0.2081	48	2 0 0	43.486
0.1472	50	2 2 0	63.163
0.1255	40	3 1 1	75.797
0.1202	12	2 2 2	79.785
0.1041	9	4 0 0	95.855
0.0955	5	3 3 1	107.651
0.0731	69	4 2 0	111.795

Tab.5 Röntgen-Pulverdiagramm für untexturiertes Molybdänitrid ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung)

Das Röntgendiffraktogramm des nitridierten Molybdän-Blechtes ist in Fig. 16 gezeigt.

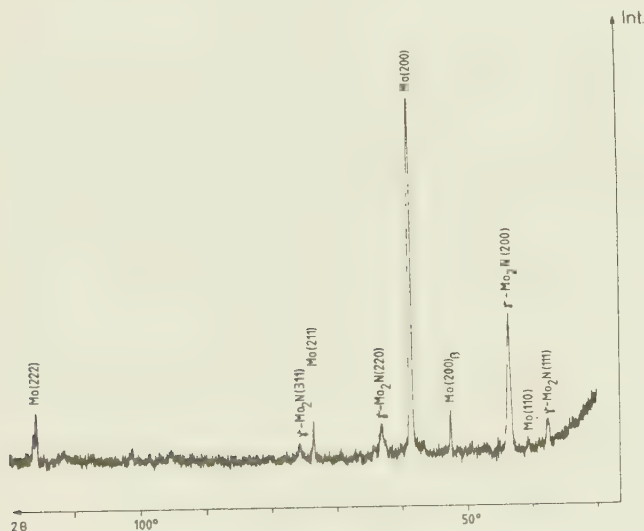


Fig.16 Röntgendiffraktogramm eines nitridierten Molybdän-bleches ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung)

Das Diagramm zeigt die Ueberlagerung zweier Diffraktogramme. Die Reflexe des Substratmaterials stimmen in Reflexlage und -intensität mit dem Diagramm des Molybdänbleches (Fig.12) überein. Daneben findet man Reflexe, die $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ zugeordnet werden können. Allerdings entsprechen auch hier die gemessenen Intensitäten nicht den Literaturdaten, was auf eine Vorzugsorientierung hinweist. Der (200)-Peak ist stark überhöht, während der im Pulver intensivste (111)-, sowie alle übrigen Reflexe eine geringe Intensität aufweisen. Es liegt

also, analog wie beim Molybdänblech, eine Vorzugsorientierung mit der (100)-Ebene parallel der Oberfläche vor.

6.2.3. Epitaxie zwischen Molybdän und $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$

Auf Grund der Vorzugsorientierung des Molybdäns sowie des Nitrids, lag die Vermutung nahe, es könne eine epitaktische Beziehung zwischen Substrat und Deposit vorliegen. In der Literatur finden sich verschiedentlich Hinweise auf Verwachsungen von Molybdän mit seinen Nitriden. So hat insbesondere Schneider [81,82] Epitaxiedaten an isotypen Molybdän-, Eisen- und Wolframnitriden ausgearbeitet. Mit der von ihm verwendeten Darstellungsmethode war es allerdings schwierig, für röntgenografische Untersuchungen genügend dicke Nitridschichten zu erzeugen. Die Epitaxiebeziehungen wurden daher teilweise aus Analogieüberlegungen mit den Eisennitriden ermittelt (Tab.6).

$\begin{array}{l} (210)_{\text{Mo}} // (112)_{\gamma\text{-Mo}_2\text{N}} \\ [001]_{\text{Mo}} // [1\bar{1}0]_{\gamma\text{-Mo}_2\text{N}} \end{array}$

Tab.6 Epitaxie zwischen Mo und $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ nach Schneider [81]

Um die Epitaxiebeziehungen ermitteln zu können, wurden, analog wie in zf.2.6.1. beschrieben, quasi-Einkristall-Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Die Aufnahmen zeigen, zusätzlich zu den aus Fig.13 ersichtlichen, einige weitere schwache Beugungspunkte, welche $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ zugeordnet werden können. Aus der Annahme, dass die Verwachsung zwischen den beiden Hauptorientierungen von Substrat und Deposit erfolgt, wurde die folgende Epitaxiebeziehung abgeleitet (Tab.7).

$(100)_{\text{Mo}}$	//	$(100)_{\gamma\text{-Mo}_2\text{N}}$
$[011]_{\text{Mo}}$	//	$[001]_{\gamma\text{-Mo}_2\text{N}}$

Tab.7 Epitaxie zwischen Mo und $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$

Es ist bekannt [83], dass die Vorzugsorientierung gewalzter Bleche mit abnehmender Dicke strenger wird. Dies trifft auch für Molybdänbleche zu. So treten bei 15 μm dicken Folien im Röntgen-Pulverdiagramm nur noch die (200)-Reflexe für $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ und $\text{Cu}_{\text{K}\beta}$ -Strahlung, sowie in geringer Intensität der Reflex der (222)-Netzebene auf (Fig.17).

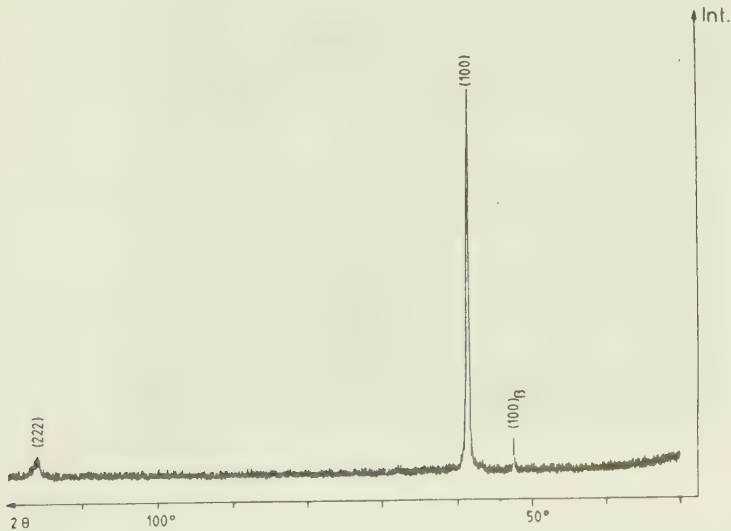


Fig.17 Röntgendiffraktogramm einer dünnen (15 μm) Molybdänfolie ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung)

Eine Precessionaufnahme des gleichen Bleches führt zu einem Diagramm, das praktisch ausschliesslich die Beugungspunkte der (100)-Ebene zeigt (Fig.18). Bei den schwachen, radial gegen das Zentrum verschobenen Punkten handelt es sich um Reflexe, die durch $\text{Mo}_{K\beta}$ -Strahlung hervorgerufen werden.

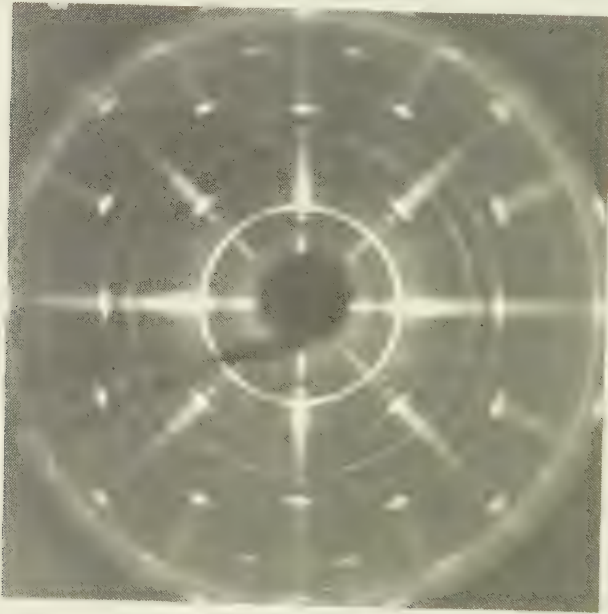


Fig.18 Precessionaufnahme eines dünnen (15 μm) Molybdänbleches (Mo-Strahlung)

Durch Untersuchungen an nitridierten und, wie gezeigt, hoch orientierten Molybdänfolien wurde versucht, die vorgeschlagene Epitaxiebeziehung zu bestätigen.

Zu diesem Zweck wurde die Folie unter den üblichen, in Kap. 4 erwähnten Bedingungen während zwanzig Stunden nitridiert. Die resultierende Nitridschicht war so dick, dass bei einer Precessionaufnahme die Nitridreflexe dominierten. In Fig.19 ist das entsprechende Diagramm zusammen mit der Indizierung der Nitridreflexe gezeigt. Es handelt sich um das Beugungsbild der (001)-Ebene, wobei die Auslöschungsgesetze für das kubisch allseitig flächenzentrierte Gitter erfüllt sind.

Neben den starken Reflexen des Nitrids sind, etwas schwächer, in Übereinstimmung mit Fig.18 die Reflexe von Molybdän sichtbar. Die schwachen Beugungspunkte, in radialer Richtung näher beim Zentrum, werden durch Beugung von $\text{Mo}_{K\beta}$ -Strahlung am Nitrid verursacht.

Auch bei dieser Probe findet man die [011]-Richtung des Molybdäns parallel der Walzrichtung. Ebenfalls parallel dazu liegt die [001]-Richtung des Nitrids. Die in Tab.7 vorgeschlagene Epitaxiebeziehung zwischen Molybdän und $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ wird also bestätigt.

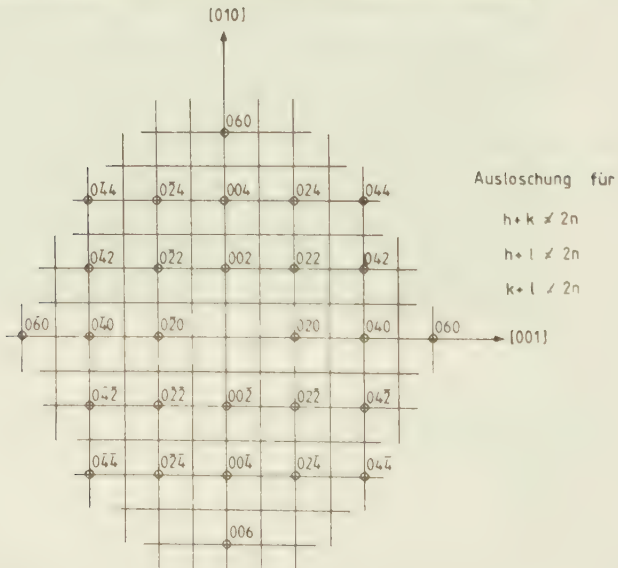
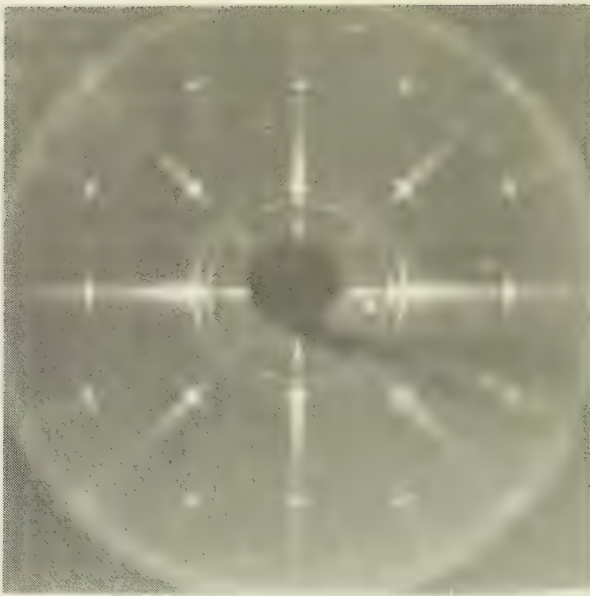


Fig.19 Precessionaufnahme eines nitridierten, dünnen Molybdänbleches mit Indizierung der Nitrid-Reflexe; nicht ganz vollständig gefilterte $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung

Die Molybdänatome in den sich berührenden Netzebenen des Metalls und des Nitrids können nun in der richtigen epitaktischen Orientierung übereinander gezeichnet werden (Fig.20).



Fig.20 Lage der Molybdänatome in der Kontaktebene zwischen Metall und Nitrid

Die Abstände zwischen den Atomen betragen für

Molybdän in $[011]$ -Richtung $a \cdot \sqrt{2} = 0.445 \text{ nm}$

$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ in $[001]$ -Richtung $a = 0.416 \text{ nm}$

Damit beträgt der Unterschied, bezogen auf Molybdän 6.5%. Diese Fehlpassung liegt in der Größenordnung anderer epitaktischer Systeme [84] und erscheint daher plausibel.

6.3. Oberflächenuntersuchungen

6.3.1. Uebersicht

Verunreinigungen an der Oberfläche des Metalls und des Nitrids können mit Hilfe von XPS-Uebersichtsspektren gut analysiert werden. Die Informationstiefe beträgt, je nach kinetischer Energie, 1-5 nm und es lassen sich, je nach Element, Verunreinigungen zwischen 0.1 und 5% nachweisen.

Figur 21 zeigt das Spektrum einer Nitridoberfläche. Analoge Emissionsbilder wurden auch an unnitridierten Proben erhalten.

Auf der Abszisse ist die kinetische Energie E_{kin} der austretenden Elektronen aufgetragen. Die entsprechenden Bindungsenergien werden mit

$$E_B[\text{eV}] = h\nu - E_{\text{kin}}$$

berechnet, wobei $h\nu$ für die hier verwendete $\text{Mg}_{K\alpha}$ -Strahlung 1253.6 eV beträgt. Die Eichung des Spektrometers wurde anhand der Au ($4f_{7/2}$)-Emission bei $E_B = 83.8$ eV durchgeführt.

Im Spektrum sind, neben der Hauptkomponente Molybdän, Kohlenstoff, Sauerstoff und Calcium als Kontaminationselemente zu erkennen. Kohlenstoff mit einer Bindungsenergie von ca. 284 eV wird üblicherweise gefunden und stammt von unvermeidlichen organischen Oberflächenverunreinigungen. Sauerstoff kann in Form von Oberflächen-Adsorptionsschichten oder als oxidischer Sauerstoff vorliegen, wobei ein entsprechender Entscheid nur auf Grund von Detailspektren möglich ist. Die

geringe Calcium-Verunreinigung verschwindet bereits nach sehr kurzem Sputtern mit Ar^+ -Ionen und stammt vermutlich von der Vorbehandlung der Elektrode. Die erwartete Emission von Stickstoff ist auf dem Uebersichtsspektrum nicht direkt sichtbar, da die Bindungsenergie $\text{N}(1s)$ mit jener für $\text{Mo}(3p)$ zusammenfällt.



Fig. 21 XPS-Übersichtsspektrum einer nitridierten Probe

6.3.2. Zuordnung der Mo(3d)-Signale

Die Mo(3d)-Signale zeigen im Spektrum drei Emissionen, die wie folgt interpretiert werden können.

An einer reinen Oberfläche werden Mo(3d)-Spektren gemessen, die aus einem Dublett $3d_{5/2}, 3d_{3/2}$ mit dem theoretisch erwarteten Intensitätsverhältnis $3d_{5/2}:3d_{3/2} = 3:2$ aufgebaut sind. Zur Interpretation des erhaltenen Triplets wurden zwei dieser Dublette auf eine horizontale Basislinie korrigiert, die Intensitäten reduziert und bezüglich der Energieskala gegeneinander verschoben. Die ebenfalls basislinienkorrigierten drei Emissionen der realen Nitridoberfläche lassen sich so mit einer Genauigkeit von wenigen Prozent durch Superposition zweier einfacher Dublette darstellen. Figur 22 zeigt eine Gegenüberstellung des durch Ueberlagerung erhaltenen mit dem experimentellen Triplet.

Die Bindungsenergien der beiden Dublette für die Mo_2N -Oberflächen betragen (Tab.8):

	Mo($3d_{3/2}$)	Mo($3d_{5/2}$)
Dublett 1	235.1 eV	231.9 eV
Dublett 2	231.2 eV	228.0 eV

Tab.8 Bindungsenergien für Mo(3d)-Emission

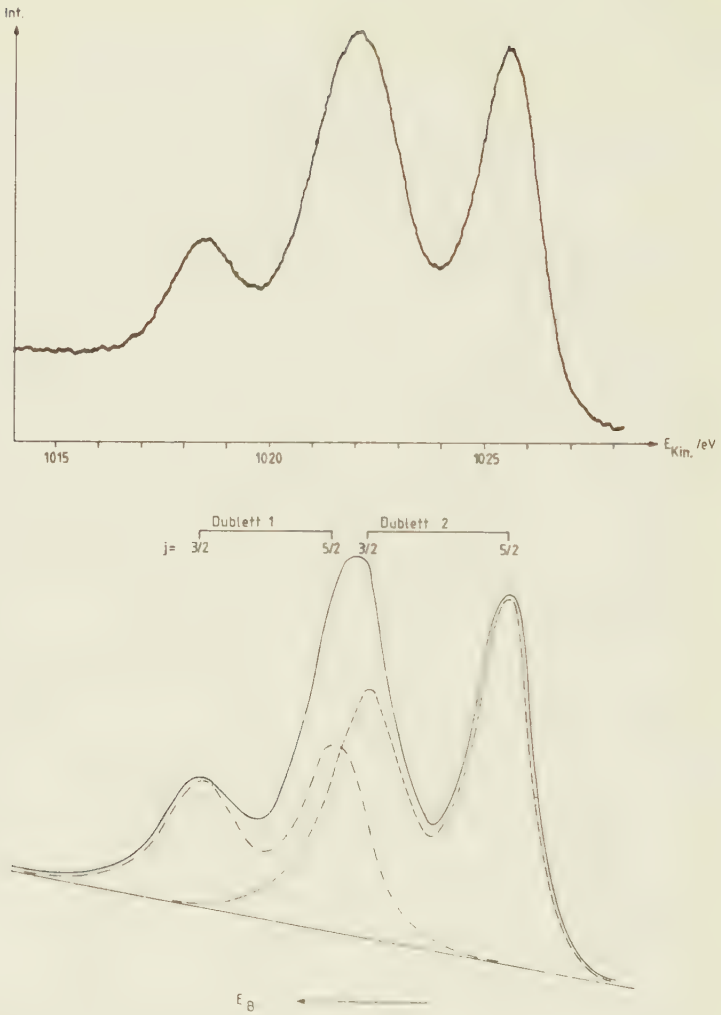


Fig.22 Experimentelles Mo(3d)-Spektrum von $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ mit Interpretation als Ueberlagerung zweier Dublette.

----- Oxid
 -.-.-.-.- Nitrid

Die experimentelle Energiedifferenz zwischen $\text{Mo}(3d_{5/2})$ und $\text{Mo}(3d_{3/2})$ liegt mit 3.2 ± 0.5 eV innerhalb des Bereiches 3.0 - 3.5 eV, wie er in der Literatur gefunden wird [85,86]. Ein Vergleich der experimentellen Energien für $\text{Mo}(3d_{5/2})$ mit Literaturwerten (Tab.9) erlaubt die Zuordnung von Dublett 1 zu einem Molybdänoxid der Oxidationsstufe +6 und Dublett 2 zu Molybdän einer geringeren Oxidationsstufe, wie dies für $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ zu erwarten ist.

Verbindung	E_B $\text{Mo}(3d_{5/2})$ Lit. [87]	Ox.-Stufe	E_B (exp.)
Mo	226.1 eV	0	
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	226.6	0	228.0 (Dublett 2)
MoO_2	230.9	+4	
MoCl_5	231.0	+5	
Na_2MoO_4	232.1	+6	231.9 (Dublett 1)

Tab.9 Bindungsenergien für $\text{Mo}(3d_{5/2})$

6.3.3. Stöchiometrie der Oxidschicht

Das stöchiometrische Verhältnis n_O/n_{Mo} in der Oxidschicht kann auf Grund des Intensitätsverhältnisses zwischen O(1s)- und Mo(3d)-Signal bestimmt werden. Das Verhältnis ist dabei gegeben durch

$$\frac{I_0}{n_{Mo}} = \frac{I_0}{S_0} \frac{1}{I_{Mo}} \frac{M_0}{M_{Mo}} \quad [88]$$

wobei S : Spektrometerempfindlichkeit

I : Intensität des Fotoelektronensignals, gemessen über die Peakfläche

λ : mittlere freie Weglänge für inelastische Streuung der Fotoelektronen

σ : Fotoionisationsquerschnitt

Die Nachweisempfindlichkeit der Fotoelektronen im Energieanalysator hängt von der kinetischen Energie E_{kin} der Fotoelektronen ab. Für elektrostatische Analysatoren mit konstanter Transmissionsenergie E_0 , wie sie im benützten Gerät für die Aufnahme der Detailspektren verwendet wurden, lässt sich S in guter Näherung schreiben als

$$S \sim \frac{E_0}{E_{kin}}$$

Bei unverändertem E_0 ist damit das Verhältnis $S_{Mo}:S_0$ gegeben als

$$\frac{S_{Mo}}{S_0} = \frac{E_{kin 0}}{E_{kin Mo}}$$

Das Intensitätsverhältnis $I_0:I_{Mo}$ wurde aus den normierten Peakflächen der $O(1s)$ - und $Mo(3d_{5/2})$ -Signale erhalten.

Die mittlere freie Weglänge für inelastische Streuung der Fotoelektronen im Festkörper wurde von Penn [88] berechnet. Diese Berechnungen ergeben für die meisten Substanzen eine Abhängigkeit $\lambda \sim E^a$, wobei a zwischen 0.5 und 0.75 schwanken kann.

Fotoionisationsquerschnitte können halbtheoretisch, durch Korrelation experimenteller Daten mit theoretischen Werten mit einer Genauigkeit von 10% bestimmt werden [89].

Das Atomverhältnis O:Mo(VI) in der Oxidschicht lässt sich nun zu 3.8 ± 0.8 berechnen. Verglichen mit dem stöchiometrischen Verhältnis in MoO_3 erscheint dieser etwas höhere Wert vernünftig, weil neben oxidischem auch adsorbierter Sauerstoff an der Oberfläche vorliegt und damit das Sauerstoff zu Metall-Verhältnis zu grösseren Werten verschoben wird.

6.3.4. Dicke der Oxidschicht

Die Dicke der gefundenen Oxidschicht kann auf zwei Arten abgeschätzt werden:

Unter der Annahme, dass Spektrometerempfindlichkeit S und Wirkungsquerschnitt σ für $\text{Mo}(3d_{5/2})$ sowie die freie Weglänge der Fotoelektronen im Oxid und im Nitrid gleich gross sind, kann folgendes Intensitätsverhältnis berechnet werden:

$$\frac{I_{\text{Substrat}}}{I_{\text{Schicht}}} \approx \frac{n_{\text{Substrat}}}{n_{\text{Schicht}}} \cdot \frac{e^{-d/\lambda}}{1 - e^{-d/\lambda}}$$

Um die Schichtdicke d zu berechnen, wurde das Intensitätsverhältnis aus den Flächen der entsprechenden Peaks im aufgelösten Mo(3d)-Triplet bestimmt. Das Verhältnis der Atomkonzentration $n_{\text{Substrat}}/n_{\text{Schicht}}$ (Atome/Volumeneinheit) wurde aus der Dichte und der Stöchiometrie von $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ und MoO_3 berechnet. Die freie Weglänge kann nach Penn [88] für eine kinetische Energie von 1000 eV zu etwa 1.3 nm abgeschätzt werden.

Mit diesen Daten ergibt sich bei homogener Bedeckung der Oberfläche für die Dicke der Oxidschicht ein Wert von 1.5 nm.

Eine weitere Abschätzung der Kontaminationsschichtdicke ist möglich, wenn durch Sputtern mit Ar^+ -Ionen (3 kV) langsam Material abgetragen und die so neu entstandene Oberfläche wieder untersucht wird. Die Sputterraten sind aus Vergleichsmessungen ungefähr bekannt und kann in gewissen Grenzen variiert werden.

In Übereinstimmung mit den obigen Resultaten konnte gezeigt werden, dass die XPS-Spektren bereits nach einem Materialabtrag von weniger als 1.5 nm von der reinen Nitridoberfläche stammten, d.h. dass die Oxidschicht vollständig abgetragen war.

6.3.5. Morphologischer Aufbau der Oxidschicht

Es stellt sich nun die Frage, ob die Nitridoberfläche vollständig mit einer homogenen Oxidschicht bedeckt ist, oder ob das Oxid in Form von Inseln vorliegt. Dies ist deshalb interessant, weil damit Hinweise erhalten werden, ob die nachfolgenden, elektrochemischen Messungen an einer zum

Teil oder vollständig bedeckten Nitridoberfläche durchgeführt werden.

Die entsprechenden Untersuchungen wurden mit einem Raster-Auger-Mikroskop durchgeführt. Es ist damit möglich, die Oberflächenkonzentration verschiedener Elemente als Funktion des Ortes zu bestimmen.

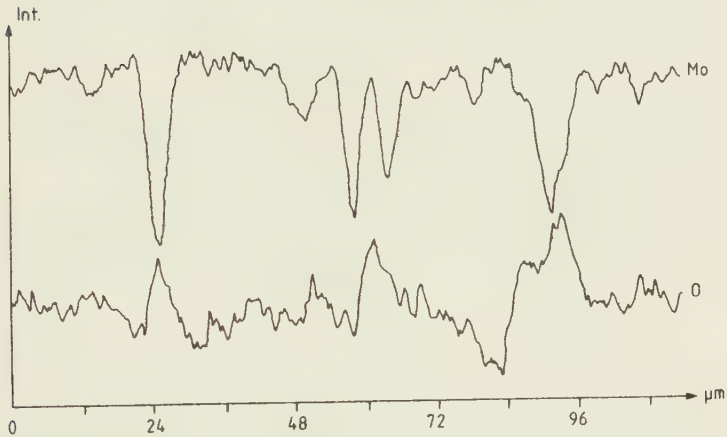


Fig.23 Oertliche Verteilung von Sauerstoff und Molybdän an einer Nitridoberfläche

Die vorliegende Probe wurde mit einem Elektronenstrahl von 500 nm Durchmesser über eine Länge von 100 μm abgetastet und die Intensität der Sauerstoff- und Molybdän-Auger-Signale verfolgt. Dabei entstand das in Fig.23 gezeigte Bild.

Aus der unteren Kurve ist ersichtlich, dass die Sauerstoffkonzentration je nach Ort der Probe variiert. Entsprechend ändert sich die Intensität des Molybdänsignals in dem Sinn, dass an Orten grosser Sauerstoffkonzentration die Molybdänkonzentration absinkt. Dies erscheint vernünftig, ist doch die Molybdänkonzentration in MoO_3 deutlich kleiner als in Mo_2N .

Um auszuschliessen, dass es sich bei den beobachteten Veränderungen um topografische Effekte handelt, wurde das gleiche Experiment sowohl längs als auch quer zur Walzrichtung des Bleches durchgeführt. Die erhaltenen Kurven zeigen keine prinzipiellen Unterschiede.

Damit ist klar, dass das Nitrid nicht mit einer homogenen Oxidschicht bedeckt ist, sondern dass an der Oberfläche Inseln der Zusammensetzung MoO_3 vorliegen. Diese Inseln haben einen Durchmesser von ca. 10-15 μm und einen Abstand von ca. 20-30 μm .

6.3.6. Stöchiometrie der Nitridschicht

Die stöchiometrische Zusammensetzung des Nitrids wurde aus dem Intensitätsverhältnis des $\text{Mo}(3d_{5/2})$ - und des $\text{N}(1s)$ -Signals bestimmt. Bei der ungereinigten Oberfläche war dabei der $\text{N}(1s)$ -Peak vom $\text{Mo}(3p_{3/2})$ -Peak der Oxidschicht überdeckt. Analog wie bei der $\text{Mo}(3d)$ -Emission verschwand auch hier das $\text{Mo}(3p)$ -Dublett der Oxidschicht nach kurzer Sputterzeit (Fig.24).

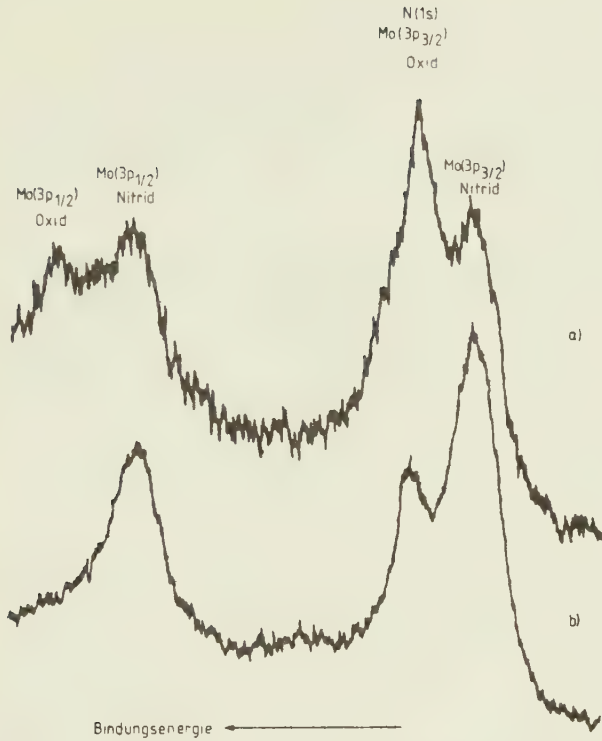


Fig.24 Mo(3p)- und N(1s)-Signal der Nitridschicht
 a) unbehandelt
 b) nach Sputtern

Unter Verwendung der Wirkungsquerschnitte von Evans [89] resultierte rechnerisch ein Atomverhältnis Mo:N von 1.95 ± 0.4 . Dieser Wert stimmt gut mit dem stöchiometrischen Verhältnis für Mo_2N überein. Dies war zu erwarten, da nach dem Sputtern keine verfälschenden Oberflächenkontaminationen mehr vorliegen.

6.3.7. Homogenität der Nitridschicht

Um die Homogenität der Nitridschicht senkrecht zur Oberfläche zu untersuchen, wurden durch Sputtern verschieden starke Schichten Material abgetragen und die jeweils neu gebildete Oberfläche untersucht.

Es muss darauf geachtet werden, dass die verschiedenen Elemente in einer Schicht verschiedene Sputterraten aufweisen können. Da im vorliegenden Fall die Sputterrate für Stickstoff grösser ist als für Molybdän, weisen die XPS-Spektren von gesputterten Oberflächen ein Mo:N-Verhältnis auf, das grösser als zwei wird. Ausserdem tritt durch Beschuss mit Ar^+ -Ionen eine Verkraterung der Oberfläche ein, die ebenfalls zu einer Informationsverfälschung führen kann.

Es ist bekannt [69], dass die Stickstoffkonzentration in den äussersten 10 nm des Nitrids häufig erhöht ist (reaktive Zone während der Nitridierung). Die durchgeführten Untersuchungen zeigten innerhalb der obersten 12 nm keine Veränderung in der Stöchiometrie. Dies mag damit zusammenhängen, dass sich bei den relativ hohen Temperaturen, mit denen bei der Synthese gearbeitet wurde, das stickstoffreichere MoN bereits zersetzt.

Die Konzentration der Kontaminationselemente Sauerstoff und Kohlenstoff nimmt mit zunehmender Distanz von der Oberfläche rasch ab und erreicht nach ca. 2 nm einen kleinen, konstanten Wert, der auf nur geringe Verunreinigung des Substrats zurückgeführt wird.

Um festzustellen, ob eine wesentliche Nichtstöchiometrie oder eine Mischung verschiedener Nitride vorliegt, wurde die Linienbreite der $\text{Mo}(3d_{5/2})$ -Emission untersucht. Ein Vergleich mit der kleinsten experimentell erreichbaren Linienbreite, wie sie an $\text{Au}(4f_{7/2})$ gemessen werden kann, zeigte, dass im Nitrid keine Linienverbreiterung auftritt. Es konnte auch keine Veränderung der Halbwertsbreite in Funktion der Tiefe festgestellt werden, so dass geschlossen werden kann, dass Molybdän über den ganzen gemessenen Bereich homogen, in nur einer einzigen Oxidationsstufe vorliegt.

7. Elektrochemische Messungen mit Molybdätnitrit-Elektroden

7.1. Elektrochemische Stabilität

Das Anwendungsgebiet eines Elektrodenmaterials in einem bestimmten Medium ist unter anderem gegeben durch den Potentialbereich, innerhalb dessen sich an der Elektrode im reinen Elektrolyten keine wesentlichen Reaktionen abspielen. Die Grenzen dieses Potentialfensters werden im allgemeinen entweder durch Zersetzungsreaktionen des Lösungsmittels oder des Elektrolyten oder durch Reaktionen des Elektrodenmaterials selbst gebildet. Als Grenzpotential wird im folgenden jenes Potential bezeichnet, bei welchem ein starker kathodischer oder anodischer Stromanstieg festgestellt wird.

7.1.1. Untersuchung des Potentialfensters

Zur Untersuchung des Potentialfensters wurden zyklische Voltammogramme in verschiedenen Leitelektrolyten gemessen. Tabelle 10 erläutert das elektrochemische Verhalten der Elektrode zwischen dem kathodischen und dem anodischen Grenzpotential. In der Mehrzahl der Elektrolyte zeigt die Elektrode inertes Verhalten, d.h. es sind weder kathodische noch anodische Ströme erkennbar, die auf Reaktionen der Oberfläche (z.B. Adsorption, Oxidbildung, etc.) zurückzuführen wären.

In zwei der untersuchten Medien wurde abweichendes Verhalten festgestellt. Bei Kaliumnitrit wird unter den Messbedingungen HNO_2 zu Stickoxiden niedriger Oxidationszahl wie NO , N_2O , etc. reduziert, wodurch ein erhöhter kathodischer Strom resultiert [90]. Das Verhalten der Elektrode in Kaliumrhodanid ist vermutlich komplex und wird hier nicht weiter untersucht.

Leitelektrolyt	Konzentration	pH	Verhalten
Citratpuffer	0.5M	4.8	inert
KBr	1M	5.4	inert
KCl	1M	5.7	inert
KOH	1M	14.0	inert
KNO ₃	div.	5.6	inert
KNO ₂	1M	5.8	erhöhter kathodischer Strom
KClO ₄	ges.	7.2	inert
KSCN	1M	5.2	abhängig von Zykluszahl
K ₂ SO ₄	ges.	5.8	inert
NaOH	1M	14.0	inert
NaClO ₄	1M	8.8	inert
Na ₂ SO ₄	1M	5.8	inert
H ₂ SO ₄	0.5M	0.6	inert
Tartratpuffer	0.5M	4.3	inert

Tab.10 Verhalten der Nitridelektrode in verschiedenen Leitelektrolyten

Figur 25 zeigt typische zyklische Voltammogramme für drei verschiedene Leitelektrolyte.

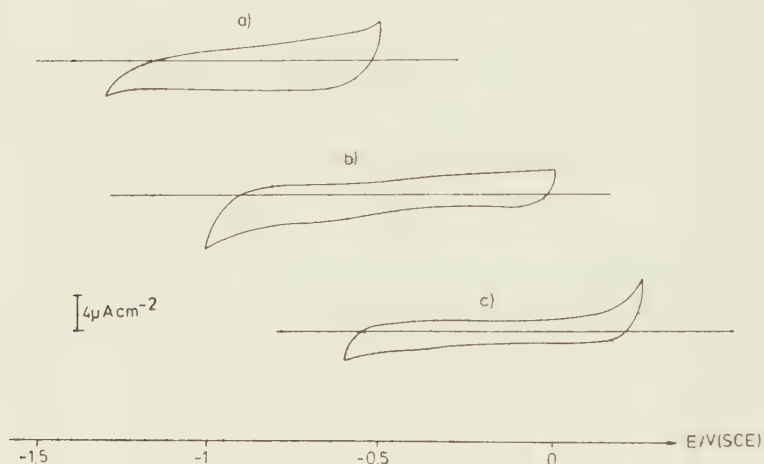


Fig.25 Zyklische Voltammogramme in a)1M NaOH, b)1M KNO₃ und c)0.5M H₂SO₄, Potentialvorschubgeschwindigkeit $v_E=100 \text{ mV/s}$

Die Basisströme unter diesen Bedingungen sind über den ganzen Potentialbereich kleiner als $4 \mu\text{A/cm}^2$. Unter analogen Bedingungen gemessene Ströme an Platin übersteigen diesen Wert um ein Mehrfaches.

Einhundertfaches Zyklisieren zwischen anodischem und kathodischem Grenzpotential führte zu keinen Änderungen in den Stromdichte-Potential-Kurven, und auch Änderungen in der Potentialvorschubgeschwindigkeit zwischen 20 mV/s und 1 V/s beeinflussten die Kurven nur unwesentlich. Damit kann auf die Abwesenheit sowohl diffusions- als auch durchtrittskontrollierter Reaktionen an der Elektrode innerhalb des Potentialfensters geschlossen werden.

Anhand durch anodische Polarisation partiell zerstörter Nitrid-Elektroden (siehe zf.7.1.3.b) konnte ein Vergleich zwischen den zyklischen Voltammogrammen nitridierter und unnitridierter Molybdän-Elektroden durchgeführt werden. In Fig.26 sind die entsprechenden Kurven wiedergegeben.

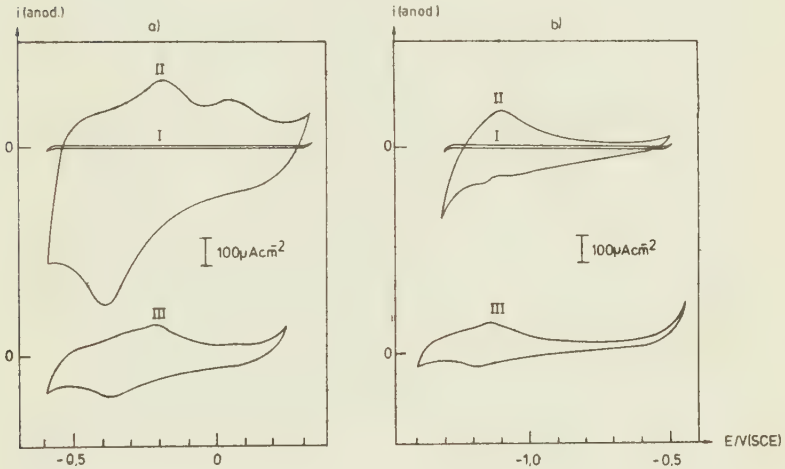


Fig.26 Vergleich zyklischer Voltammogramme nitridierter (I), anodisch polarisierter (II) und unnitridierter (III) Elektroden in 0.5M H_2SO_4 (a) und 1M NaOH (b)

Die Stromdichte beträgt an Molybdänblechen 10-100 $\mu A/cm^2$, d.h. ist etwa um eine Größenordnung höher als an $\gamma-Mo_2N$. Ausserdem sind an Molybdän kathodische und anodische Strommaxima sichtbar, die vermutlich von Adsorptions- und Desorptionsprozessen von Wasserstoff herrühren, während das Voltammogramm des Nitrids bei der entsprechenden Empfindlichkeit keine Peaks aufweist.

Die Kurven II wurden unmittelbar nach kurzer anodischer Polarisation der Nitridschicht gemessen. Obwohl der überwiegende Teil der Nitridoberfläche unzerstört vorlag, zeigte sich eine gute Uebereinstimmung mit dem Voltammogramm an Molybdänmetall. Aus dieser Tatsache können zwei Schlüsse gezogen werden:

- 1) Molybdännitrid bildet elektrochemisch dichte Schichten auf Molybdän.
- 2) Nach Zerstörung der Schicht wird das elektrochemische Verhalten durch das Substratmaterial bestimmt.

Die relative Stromdichte ist, vermutlich auf Grund der geringeren Oxidbedeckung, an kathodisch vorpolarisierten Molybdän-Elektroden grösser als an unbehandelten. Da die Kurven II an frisch aufgerissenen Nitridschichten aufgenommen wurden und damit eine praktisch oxidfreie Oberfläche vorlag, ist die grössere relative Stromdichte in II gegenüber III verständlich.

7.1.2. Kathodische Grenze

Bei genügend grossem kathodischen Potential konnte an der Elektrodenoberfläche Gasentwicklung festgestellt werden. Dies legte den Schluss nahe, dass es sich bei der kathodischen Grenzreaktion um Wasserstoffabscheidung und nicht etwa um eine Reduktion des Nitrids handelt.

Figur 27 zeigt die pH-Abhängigkeit des starken kathodischen Stromanstiegs, gemessen in Britton-Robinson-Puffer, pH 2.5 - 10, bei 25°.

Die Steigung der Geraden wurde mittels linearer Regression

zu 57.5 mV/pH bestimmt. Dies steht in guter Uebereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 59.1 mV/pH, wie er für die Wasserstoffabscheidung berechnet werden kann.

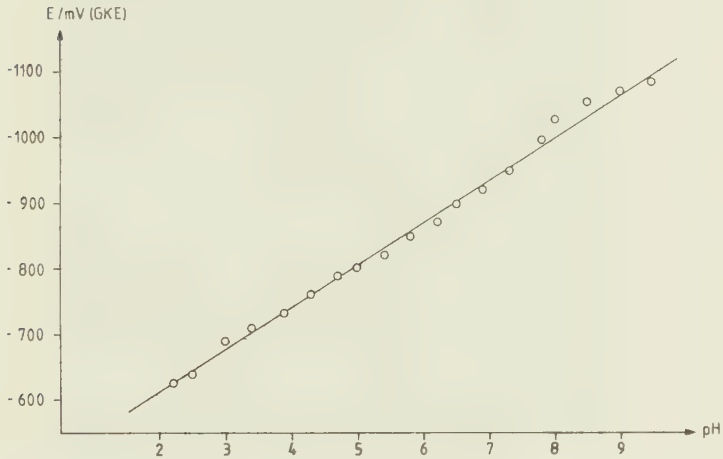
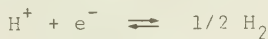


Fig. 27 pH-Abhängigkeit des kathodischen Grenzpotentials (vergleiche Text)

Längerdauernde kathodische Polarisierung (2 h bei $-30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) führte weder zu einer Änderung in der Morphologie der Oberfläche noch im strukturellen Schichtaufbau, und auch das elektrochemische Verhalten zeigte sich unverändert.

Damit ist die kathodische Grenze des anwendbaren Potentials gegeben durch die Reaktion



Verglichen mit dem thermodynamischen Potential relativ zur gesättigten Kalomel-Elektrode (bei 25°C)

$$E = -59 \cdot \text{pH} - 245 \text{ mV}$$

erfolgt die Reaktion mit einer Ueberspannung von ca. 220 mV.

7.1.3. Anodische Grenze

a) Gewalzte Proben

Für die elektrochemischen Untersuchungen wurden vorerst gewalzte Bleche verwendet, die vor der Nitridierung auf der Drehbank mechanisch in die gewünschte Form gebracht und anschliessend ohne weitere Behandlung nitridiert worden waren. Diese nitridierten Proben sind innerhalb des Potentialfensters stabil, lassen sich aber durch extreme anodische Polarisierung zerstören. Der überwiegende Teil der gesamten Oberfläche bleibt auch unter diesen Bedingungen unverändert, doch wird die Nitridschicht an einigen Orten aufgerissen und das metallische Substrat tritt hervor (vgl.zf.7.1.1. und Fig.28).

Die Schicht wird bevorzugt dort zerstört, wo die Probe zuvor mechanisch am stärksten beansprucht worden war. Auf dem Bild ist das am Rand einer geringen Einbuchtung der Fall, die durch das Einspannen der Probe beim Abdrehen hervorgerufen worden war.



Fig.28 Durch anodische Polarisierung aufgerissene Nitridschicht

Die Auflösungsgeschwindigkeit des reinen Metalls ist wesentlich grösser als jene des Nitrids, so dass die Schicht durch längerdauernde Polarisierung über grössere Flächen vom Substrat abgelöst wird.

Die Polarisierungsexperimente wurden in 1M NaOH, 1M KNO_3 und 0.5M H_2SO_4 bei entsprechenden pH-Werten von rund 14, 5.6 und 0.6 durchgeführt. Die Polarisierungsspannung wurde so gewählt, dass ein Anfangsstrom von ca. $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ floss. Figur 29 zeigt eine in allen Experimenten analog erhaltene Strom/Zeit-Kurve.

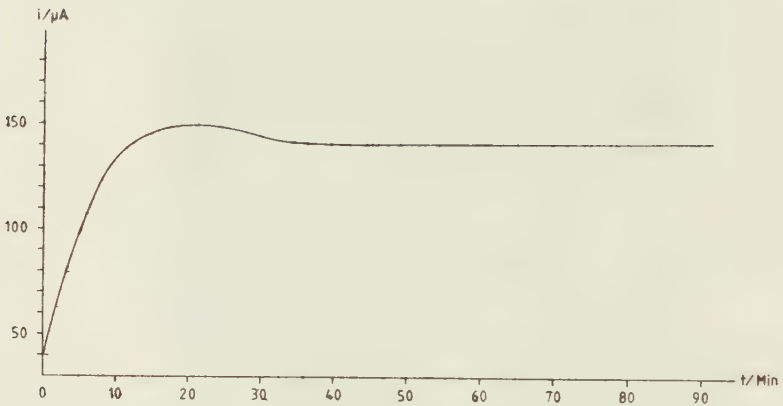


Fig.29 Strom/Zeit-Kurve während anodischer Polarisation
in 0.5M H_2SO_4

Die Schichtzerstörung erfolgt innerhalb der ersten zehn Minuten. Während dieser Zeit nimmt die Stromdichte mit zunehmend grösserer, freiliegender Substratoberfläche zu und erreicht einen konstanten Grenzwert, der mit der Bildung von MoO_2 an der Molybdänoberfläche erklärt werden kann. Weil die Nitridschicht nicht über die ganze Fläche abgelöst wird, erreicht die Stromdichte nur etwa die Hälfte des entsprechenden Wertes an einer reinen Metalloberfläche.

b) Polierte Proben

Um abzuklären, ob die beschriebene Schichtzerstörung auf mechanisch induzierte Spannungen zurückzuführen sind, wurden analoge Experimente an spannungsfreien Proben durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die abgedrehten Bleche vor der Nitridierung nach in der Metallografie üblichen Verfahren auf Hochglanz poliert.

Auch durch längerdauernde extreme anodische Polarisierung wurde die Nitridschicht der so vorbehandelten Proben nicht zerstört.

Nach einigen Minuten anodischer Polarisierung bei +600 mV (GKE) beobachtete man die Ausbildung einer blauschwarzen Deckschicht, die so locker haftete, dass sie mit einem Tuch von der Elektrodenoberfläche weggewischt werden konnte; ausserdem konnte in der Lösung Mo(VI) nachgewiesen werden. Unter der Einwirkung von Potentialen von bis zu +5 V (GKE) war keine Sauerstoffentwicklung an der Elektrodenoberfläche sichtbar, so dass der fliessende anodische Strom vollständig Oberflächenreaktionen der Elektrode zuzuordnen ist.

Da entsprechende Experimente an unnitridierten Molybdän-Elektroden zur Ausbildung analoger Deckschichten führten (Fig.30), konnten die Resultate unter Zuhilfenahme des teilweise bekannten anodischen Verhaltens von Molybdän interpretiert werden.



Fig.30 Durch anodische Polarisierung gebildete Deckschichten auf polierten a)Molybdän- und b) Mo_2N -Elektroden (30 Min bei +600 mV (GKE) in Britton-Robinson-Puffer pH3.3)

Die anodische Oxidation von Molybdän erfolgt in sauren und basischen Lösungen in zwei Stufen [91]



Die in der ersten Stufe gebildete Deckschicht besteht im wesentlichen aus röntgenamorphem, porösem MoO_2 , das, wie Fig.30 zeigt, die Oberfläche nur unvollständig bedeckt. Die Weiteroxidation ist damit nicht behindert, und man findet über längere Zeit keine Änderung im anodischen Polarisationsverhalten.

Der zweite, geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht in der Auflösung der Oxidschicht. Ueber den genauen Mechanismus dieser Oxidation herrscht noch keine Klarheit [92]. Im allgemeinen wird eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Potential E und dem pH bei konstantem Strom gefunden, was auf eine Beteiligung von OH^- an der Reaktion hinweist.

Figur 31 zeigt die pH-Abhängigkeit des Potentials, gemessen an $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ bei einer Stromdichte von $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die entsprechenden Potentiale stimmen etwa mit dem starken Anstieg des anodischen Stroms überein und können damit gleichzeitig als anodische Grenzpotentiale betrachtet werden.

Die Messwerte lassen sich gut mit einer Geraden der Steigung 60 mV/pH annähern.

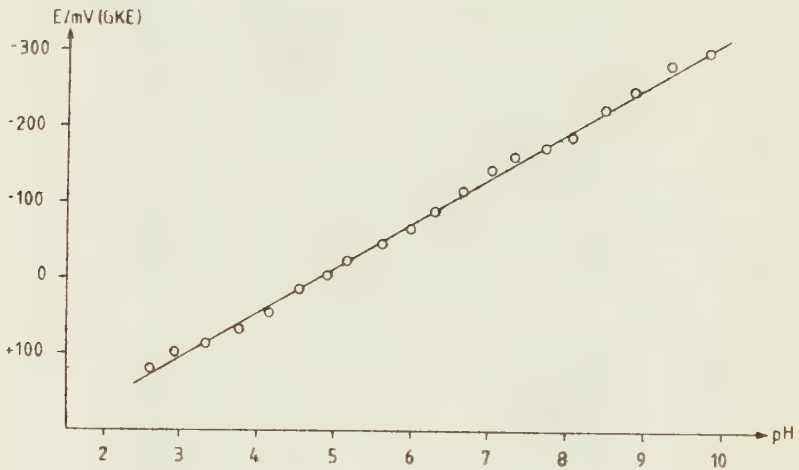


Fig. 31 pH-Abhängigkeit des anodischen Grenzpotentials
gemessen bei einer Stromdichte von $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Die Stromdichte bleibt in potentiostatischen Experimenten im Verlauf der Zeit konstant und ändert sich auch unter Einwirkung erzwungener Konvektion nicht, d.h. es liegt reine Durchtrittspolarisation vor. Mit Hilfe der Gleichung

$$i = A c_{\text{OH}}^m \exp\left(\frac{\alpha z F E}{RT}\right) \quad [33]$$

A : Konstante

c_{OH} : Konzentration der OH^- -Ionen

m : Reaktionsordnung in Bezug auf OH^-

α : Durchtrittsfaktor

kann für konstanten Strom folgende Abhängigkeit bestimmt werden

$$E = \frac{2.3}{m\alpha z F} \frac{RT}{F} (\log i + \log A) + \frac{2.3}{m\alpha z F} \frac{RT}{F} \text{pOH}$$

Aus der Steigung der E/pH-Kurve kann mit $Z=2$ ($\text{Mo(IV)} \rightarrow \text{Mo(VI)}$) und $m=1$ ein Durchtrittsfaktor von 0.5 bestimmt werden, wie er auch in anderen Systemen häufig gefunden wird.

7.2. Verhalten der Elektrode gegenüber Redoxsystemen

Die elektrokatalytische Aktivität einer Elektrode gegenüber einem bestimmten Redoxsystem hängt ab von der Elektronenstruktur, der Kristallografie und der Morphologie der Oberfläche und wird ausserdem wesentlich von den spezifischen Adsorptionseigenschaften geprägt. Die elektrokatalytischen Fähigkeiten eines Elektrodenmaterials lassen sich daher nicht generell betrachten.

Im folgenden Abschnitt wurde versucht, das elektrokatalytische Elektrodenverhalten auf Grund einiger Redoxreaktionen zu untersuchen. Dabei wurden organische und anorganische Systeme gewählt, deren Formalpotentiale den ganzen nutzbaren Potentialbereich der Elektrode umfassen. Ausserdem wurde darauf geachtet, sowohl Reaktionen, bei denen beide Reaktionspartner löslich sind, als auch solche, bei denen sich an der Elektrodenoberfläche ein Festkörper abscheidet, zu untersuchen.

Die Absicht bei der Durchführung der Experimente war, qualitative Angaben über die Art von Redoxreaktionen zu erhalten, für welche Molybdännitrid elektrokatalytische Aktivität aufweist, und damit die Grundlage für spätere, weiter führende Arbeiten zu schaffen.

7.2.1. Das System Tl^+/Tl

Die kathodische Reduktion von Tl^+ zu Tl wurde in verschiedenen Medien untersucht. Die zyklischen Voltammogramme zeigten in allen Fällen einen kathodischen und einen anodischen Peak. Die Lage der Peakmaxima (E_p) wurde, wie in der Literatur beschrieben [94] durch pH-Änderungen (Britton-Robinson-Puffer, pH 2.5-10) nicht beeinflusst. Das Formalpotential wurde als Mittelwert zwischen dem anodischen (E_{pa}) und dem kathodischen (E_{pk}) Peakpotential bestimmt und beträgt ca. 820 mV (GKE). Bei pH-Werten unterhalb 10 fiel E_{pk} damit in den Potentialbereich der Wasserstoffabscheidung. Aus diesem Grund wurden die weiteren Untersuchungen in basischen Lösungen durchgeführt. Das Formalpotential in 0.1M NaOH ist um ca. 110 mV in anodischer Richtung verschoben und beträgt 710 mV (GKE). Diese Verschiebung lässt sich durch Komplexbildung von Tl^+ mit Liganden, wie sie im Puffer verwendet werden (z.B. Citrat), erklären.

Figur 32 zeigt ein zyklisches Voltammogramm, wie es bei kleinen Potentialvorschubgeschwindigkeiten v_E erhalten wird.

Aus der Differenz $E_{pa}-E_{pk}$, die etwa 70 mV beträgt, kann auf unter diesen Bedingungen reversibles Verhalten des vorliegenden Einelektronenprozesses geschlossen werden.

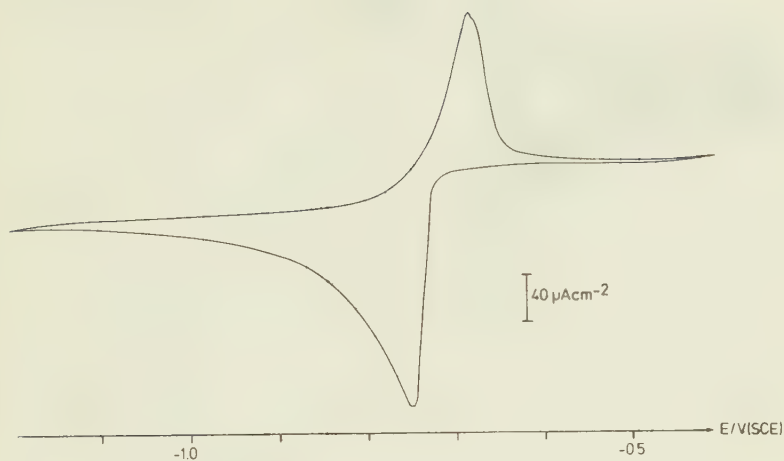


Fig.32 Zyklisches Voltammogramm von $10^{-2}\text{M Tl}(\text{NO}_3)$ in 0.1M NaOH ; $v_E=0.5\text{ mV/s}$

Mit zunehmendem v_E bleibt diese Differenz bis ca. 2 mV/s konstant und beginnt dann zuzunehmen. Gleichzeitig erfolgt eine Verzerrung des Voltammogramms, und es werden grosse Unterschiede zwischen den aufeinanderfolgenden Scans feststellbar. Figur 33 zeigt eine Abfolge von Zyklen, wie sie bei 100 mV/s erhalten werden.

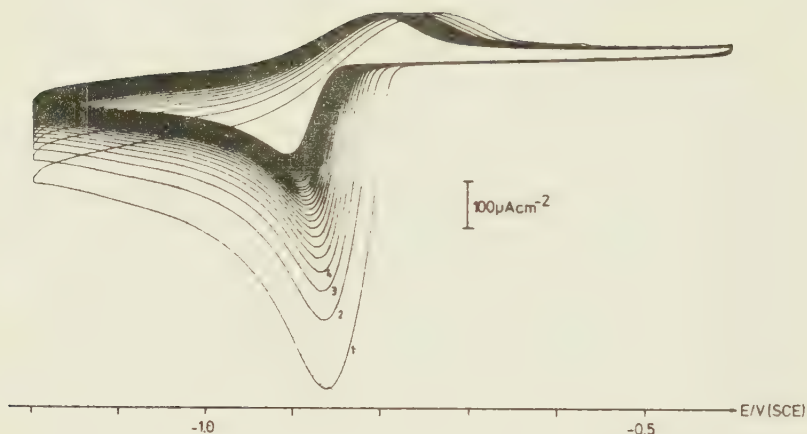


Fig.33 Aufeinanderfolgende zyklische Voltammogramme von 10^{-2} M $\text{Tl}(\text{NO}_3)$ in 0.1 M NaOH; $v_E = 100$ mV/s

Das Verhältnis von kathodischem zu anodischem Peakstrom (i_{pk}/i_{pa}) verändert sich mit zunehmender Zykluszahl zu kleineren Werten und erreicht nach ungefähr 30 Zyklen einen stabilen Wert. Da i_{pa} konstant bleibt, kann angenommen werden, dass die Oxidation $\text{Tl} \rightarrow \text{Tl}^+$ nur langsam abläuft und so an der Elektrodenoberfläche eine Verarmung an Tl^+ auftritt, die zu einer Erniedrigung von i_{pk} führt.

Die gefundenen Formalpotentiale stimmen innerhalb der Messgenauigkeit mit Literaturwerten überein [95].

Die Durchführung analoger Experimente an Platin-Elektroden führte zu vergleichbaren Resultaten. Während die Formalpotentiale an den zwei Elektrodenmaterialien bis auf wenige mV identisch sind, findet man deutliche Unterschiede

im Verhältnis der Peakströme (i_{pa}/i_{pk}). Der anodische Peak an Platin ist gut ausgebildet, dagegen erscheint der Reduktionspeak nur schwach.

7.2.2. Das System $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$

Zinn in seinen Oxidationsstufen (II) und (IV) löst sich in Säuren und Laugen, fällt aber in mittleren pH-Bereichen als "Zinnsäure" aus [96]. Die Messungen wurden deshalb in mässig konzentrierten Säuren durchgeführt (0.1 - 1M HCl und H_2SO_4), wobei zwischen den Resultaten in den verschiedenen Medien keine Unterschiede festgestellt werden konnten.

Figur 34 zeigt zyklische Voltammogramme von 0.1M SnCl_4 , wie sie in 0.1M HCl erhalten werden.

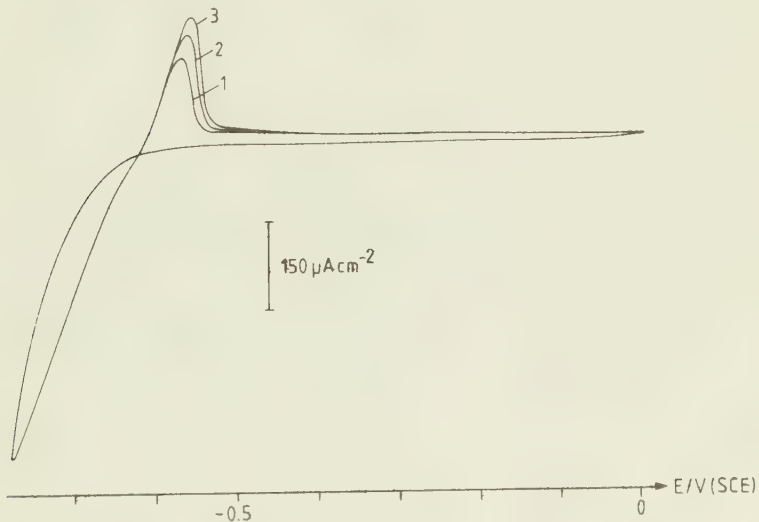


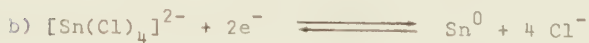
Fig.34 Aufeinanderfolgende zyklische Voltammogramme von 0.1M SnCl_4 in 0.1M HCl; $v_E=100$ mV/s

Das Voltammogramm weist einen gut ausgebildeten anodischen Peak auf; der Reduktionspeak fällt mit dem Stromanstieg der Wasserstoffabscheidung zusammen und ist daher nicht sehr deutlich sichtbar. Die Peakpotentiale betragen -550 mV (E_{pa}) und -730 mV (E_{pk}) und stimmen damit gut mit den Werten überein, wie sie in der Literatur für das System $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$ gefunden werden [97].

Die Reduktion von Sn^{4+} erfolgt irreversibel bei etwa dem gleichen Potential, wie die Reduktion $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^0$. Dies erklärt das Ansteigen des anodischen Peakstroms mit zunehmender Zykluszahl. Bei jedem Zyklus wird irreversibel eine gewisse Menge Sn^{4+} reduziert, die dann zusätzlich für die Reaktion $\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^0$ zur Verfügung steht und damit die entsprechenden Peakströme erhöht.

Zugabe eines Chloridüberschusses (4M KCl) führte zu einer Verschiebung der Peakmaxima in kathodischer Richtung; E_{pa} beträgt -670 mV (GKE).

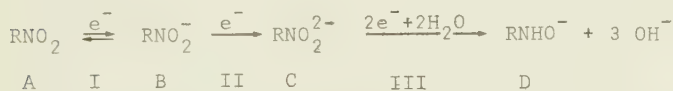
Die Verschiebung lässt sich durch Komplexbildung erklären. in saurer Lösung mit hohem Chloridgehalt bildet bereits Sn^{4+} einen Komplex $[\text{Sn}(\text{Cl})_6]^{2-}$, so dass der Reaktionsmechanismus durch folgendes Schema gegeben ist [97]:



7.2.3. Die Reduktion von Nitrobenzol

Als Beispiel für eine organische Reaktion wurde die Reduktion von Nitrobenzol untersucht, die in der Literatur gut beschrieben ist.

Sämtliche Untersuchungen wurden in 50% Methanol und 0.1M NaOH bei pH 13 durchgeführt. Der allgemeine Reaktionsverlauf unter solchen Bedingungen kann mit folgendem Schema beschrieben werden



In Abwesenheit von Inhibitoren findet eine rasche Disproportionierung von B in A und D statt, so dass die Schritte II und III im allgemeinen elektrochemischen Messungen nicht zugänglich sind. In diesem Fall findet man elektrochemisch einen einstufigen Uebergang von A nach D, der einer Uebertragung von vier Elektronen entspricht.

Die Anwesenheit von Inhibitoren (z.B. Triphenylphosphinoxid, Campher) verhindert die Disproportionierung. Der Reaktionsablauf lässt sich dann z.B. polarografisch in zwei Stufen beobachten [98]. Die erste Stufe wird aus dem Einelektronenprozess I gebildet, während die Reduktion II/III nicht aufgelöst wird.

Figur 35 zeigt nun ein typisches Voltammogramm, wie es in Lösungen ohne Anwesenheit eines Inhibitors gefunden wurde.

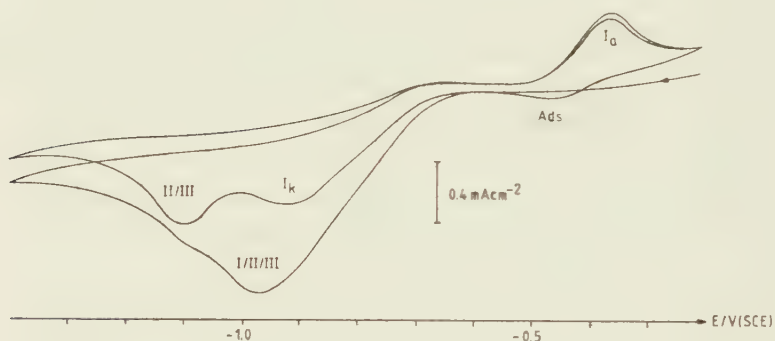


Fig.35 Zyklisches Voltammogramm von Nitrobenzol in 50% MeOH und 0.1M NaOH; $v_E=100$ mV/s

Beim ersten Durchlauf in kathodischer Richtung erscheint ein intensiver kathodischer Peak mit $E_P = -980$ mV, der den Prozessen I/II/III zugeordnet werden kann. Man erhält damit das Bild, wie man es für eine nicht inhibierte Reaktion erwartet. In anodischer Richtung findet man einen gut ausgebildeten Peak bei -380 mV. Dieser Peak entspricht der Rückreaktion I, d.h. der Oxidation von B zu A. Im zweiten Durchlauf wird bei -470 mV ein schwacher, kathodischer Peak gebildet, der auf Adsorption eines Reaktionsteilnehmers hinweist. Der nachfolgende kathodische Peak wird jetzt aufgespalten, und es erscheint das typische Bild für eine inhibierte Reaktion.

Die Zuordnung der Peaks konnte sichergestellt werden, indem die zyklischen Voltammogramme bis zu verschiedenen Umkehrpotentialen E_R gemessen wurden:

Mehrfaches Zyklisieren zwischen -200 mV und -1000 mV, d.h. mit E_R zwischen I_k und II/III bewirkte keine Veränderungen in $i_p(I_a)$. Im Gegensatz dazu führte eine Zyklisierung über das Potential von II/III hinaus, auf Grund der Irreversibilität von II/III zu einer Verarmung von B an der Elektrodenoberfläche, so dass $i_p(I_a)$ im Verlauf der Zeit abnahm.

Erfolgt die Zyklisierung nur bis -600 mV, d.h. bis vor I_k , so erscheint überhaupt kein Peak. Werden der erste Zyklus bis -1000 mV und die folgenden nur bis -600 mV geführt, so verschwinden I_a und Ads. innerhalb weniger Zyklen vollständig.

Die verwendete Elektrode wirkt damit in der untersuchten Reduktion von Nitrobenzol für die Disproportionierung von RNO_2^- als Inhibitor.

7.2.4. Weitere Redoxsysteme

Einige der üblicherweise für die Charakterisierung von Elektroden verwendeten anorganischen Redoxsysteme ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, I^-/I_2) haben Formalpotentiale, die ausserhalb des Potentialfensters der Nitrid-Elektrode liegen, und konnten deshalb nicht untersucht werden.

Neben den in Abschnitt 7.2. aufgeführten Systemen wurden einige weitere Redoxreaktionen untersucht. Ueber sie soll hier im Sinne einer Uebersicht nur kurz berichtet werden.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: Die Untersuchungen wurden in 1M NaOH, 0.5M H_2SO_4 und 1M KCl durchgeföhrt. In den beiden erstgenannten Medien konnten, wie auf Grund der stark positiven Formalpotentiale erwartet, keine Peaks gefunden werden. Dagegen war in Anwesenheit grösserer Chloridkonzentration die Reduktionswelle mit $E_p = +142$ mV (GKE) gerade noch sichtbar. Dies steht in guter Uebereinstimmung mit Werten, wie sie an Borcarbid-Elektroden gefunden werden [34].

$\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$: Zyklische Voltammogramme von Ti^{3+} in 0.5M H_2SO_4 zeigen je einen kathodischen und einen anodischen Peak bei -300 mV und -150 mV. In der Literatur wurden nur Halbwellenpotentiale für polarografische Messungen gegeben. Die entsprechenden Werte in Schwefelsäure variieren stark, da Titan die Tendenz hat, Sulfato-Komplexe zu bilden. Für 0.5M H_2SO_4 wird allerdings in der Literatur im allgemeinen hohe Irreversibilität gefunden [99]. Die Resultate an der Nitrid-Elektrode deuten damit auf gute elektrokatalytische Aktivität auch in Bezug auf dieses Redoxsystem hin.

$\text{Te}^0/\text{Te}^{4+}$: Das elektrochemische Verhalten von Te^{4+} -Verbindungen wurde bisher nur an Quecksilber-Elektroden untersucht [100]. In 0.1M NaOH wurde dabei die Reduktion von Te^{4+} zu Te^0 bei einem Halbwellenpotential von -1220 mV (GKE) beobachtet. Das zyklische Voltammogramm im gleichen Medium zeigt eine Reduktionswelle mit $E_p = -1100$ mV, d.h. eine gute Uebereinstimmung mit der Literatur. Der entsprechende Oxidationspeak erscheint bei $E_{pa} = -950$ mV. Eine mehrfache Wiederholung des Experiments an der gleichen Elektrode führte zu reproduzierbaren Resultaten. Die Verwendbarkeit der Elektrode für die inversvoltammetrische Bestimmung von Te^{4+} erscheint also möglich, müsste allerdings im Detail noch abgeklärt werden.

$\text{Pb}^0/\text{Pb}^{2+}$: Die Bleiabscheidung und -auflösung wurde in Acetatspuffer bei pH 4.8 untersucht. Die zyklischen Voltammogramme zeigen das erwartete Bild. Bei kleineren v_E als 2 mV/s findet man scharfe Peaks mit $E_{pa} = -430$ mV und $E_{pk} = -520$ mV, d.h. ein Formalpotential von -475 mV (GKE). Das Halbwellenpotential für die Reduktion von Pb^{2+} am Quecksilber beträgt -520 mV (GKE) [101], d.h. es stimmt gut mit dem gefundenen Wert für E_{pk} überein, und auch für Messungen an Feststoff-Elektroden werden vergleichbare Angaben gefunden [34,102].

8. Schlussfolgerungen

In einem nicht-isothermen Stickstoffplasma lassen sich reproduzierbar γ - Mo_2N -Schichten auf Molybdän darstellen. Das Nitrid weist über die ganze Dicke eine homogene Zusammensetzung auf und bildet eine kompakte, auf dem Substrat epitaktisch aufwachsende Schicht, die mechanisch und chemisch widerstandsfähig ist. An der Oberfläche findet sich Molybdänoxid (MoO_3), welches in Form von Inseln vorliegt; zwischen den Inseln ist das Nitrid weitgehend frei von Oxid oder adsorbiertem Sauerstoff.

Das Material zeigt einen elektrochemischen Stabilitätsbereich mit einem Umfang von ca. 700 mV. Die kathodische Grenze des Potentialfensters ist dabei durch die Wasserstoffabscheidung gegeben, die an der Elektrode mit einer Ueberspannung von ca. 200 mV abläuft. An mechanisch spannungsfreien, polierten Proben wird der Stabilitätsbereich anodisch durch die Bildung von MoO_2 mit anschliessender Auflösung des Oxids gebildet. Kathodische und anodische Grenze sind damit am Nitrid durch die gleichen Prozesse gegeben wie an Molybdän-Metall. Innerhalb des anwendbaren Potentialbereiches zeigt γ - Mo_2N inertes Verhalten, d.h. im Vergleich mit Molybdän einen um eine Grössenordnung kleineren Basisstrom.

Analoges Verhalten kann bei Verbindungen erwartet werden, die einen ähnlichen strukturellen Aufbau zeigen, d.h. bei Einlagerungsverbindungen mit praktisch ungestört vorliegendem Metallgitter. Es dürfte damit möglich sein, gewisse Voraussetzungen über die elektrochemischen Eigenschaften derartiger Materialien zu machen.

Werden die Proben vor der Nitridierung auf der Drehbank in die passende Form gebracht und anschliessend ohne weitere Behandlung nitridiert, so weisen die Nitridschichten Bereiche mechanischer Spannungen auf, an denen die Schicht unter dem Einfluss extremer anodischer Polarisation aufreisst. Das elektrochemische Verhalten wird dann durch das Substratmaterial bestimmt.

Das Verwenden von Elektroden mit Schichtaufbau erscheint auf Grund der reproduzierbaren Darstellungsmöglichkeit und der einfachen Charakterisierbarkeit empfehlenswert, doch muss auf das Vorliegen spannungsfreier Proben geachtet werden, um das Ablaufen spannungsinduzierter Prozesse zu vermeiden.

Das elektrokatalytische Verhalten der Molybdännitrid-Elektrode ist in dem Sinn interessant, als es möglich ist, Redoxsysteme, deren Formalpotentiale innerhalb des Potentialfensters liegen, an der Elektrode ablaufen zu lassen. Das Material zeigt dabei gegenüber organischen Systemen (Nitrobenzol) spezifische Adsorptionseigenschaften, die auf mögliche Verwendbarkeit für organisch-synthetische Zwecke hinweisen. In bezug auf analytische Anwendungen ist das reproduzierbare Verhalten gegenüber Metallabscheidungen und -auflösungen zu erwähnen, das die Verwendung für spezielle Probleme in der Inversvoltammetrie als möglich erscheinen lässt.

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, dass Molybdännitrid hinsichtlich seiner chemischen, mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften als Elektrodenmaterial für gewisse elektroanalytische und -synthetische Zwecke Verwendung finden könnte. Es ist die Aufgabe später durchzuführender Arbeiten, Art und Umfang solcher Anwendungen zu untersuchen.

9. Zusammenfassung

Viele refraktäre Materialien wie Carbide, Nitride und Silicide weisen nicht nur eine grosse chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit sondern auch eine gute elektrische Leitfähigkeit auf. Sie sind deshalb im Hinblick auf eine mögliche Verwendung als Arbeitselektroden für elektrochemische Zwecke interessant.

In dieser Arbeit wurden elektrochemische Eigenschaften im Plasma dargestellter $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ -Schichten auf Molybdän untersucht. Besondere Beachtung wurde dabei der Charakterisierung des Materials beigemessen.

Neben morphologischen Untersuchungen, welche Information über Oberflächenbeschaffenheit und Relieftiefe lieferten, wurde die epitaktische Verwachsung des Nitrids mit dem Substrat mit Hilfe röntgenografischer Methoden aufgeklärt. Es wurde folgende Epitaxiebeziehung gefunden:

$$(100)_{\text{Mo}} // (100)_{\gamma\text{-Mo}_2\text{N}}$$

$$[011]_{\text{Mo}} // [001]_{\gamma\text{-Mo}_2\text{N}}$$

Mit Fotoelektronenspektroskopie und Raster-Auger-Mikroskopie konnte gezeigt werden, dass ein wesentlicher Anteil der Oberfläche der im Aufbau weitgehend homogenen Nitridschicht praktisch unkontaminiert, d.h. insbesondere oxidfrei vorliegt.

Anhand zyklischer Voltammogramme und ergänzender potentiostatischer Experimente wurden die Grenzen des elektrochemischen Stabilitätsbereichs von $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ in bezug auf Potentiallage und Art der begrenzenden Reaktionen untersucht. Innerhalb des ermittelten Potentialfensters erwies sich das Material als inert, d.h. es können an der Elektrodenoberfläche im reinen Elektrolyten weder Adsorptionsprozesse noch die Bildung von Oberflächenoxiden beobachtet werden.

Die Verwendung von $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ als Arbeitselektrode für die Durchführung verschiedener Redoxreaktionen erlaubte Rückschlüsse auf die elektrokatalytische Aktivität des Materials. Die erhaltenen Resultate lassen die Anwendbarkeit von Molybdännitrid-Elektroden für bestimmte elektroanalytische und elektrosynthetische Zwecke als möglich erscheinen.

10. Angaben zu den verwendeten Apparaten

Für die Durchführung der Messungen standen folgende Geräte zur Verfügung:

- Lichtmikroskop Reichert Zetopan mit Vielstrahlinterferometer nach Tolansky. Dazu eine elektronische Systemkamera mit Belichtungsautomatik Kam-ES
- Rasterelektronenmikroskop Cambrigde Stereoscan
- Pulverdiffraktometer Picker 5488C, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, gefiltert (Ni). Typische Daten: 40 kV/16 mA, 2°/Min.
- Precessionkamera Enraf-Nonius Y925, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, gefiltert (Zr). Typische Daten: 40 kV/25 mA, Belichtungszeit 5 h, Kodirex Planfilm
- Fotoelektronen-Spektrometer Leibold Heraeus LHS mit Kugelkondensator; Anregung durch $\text{Mg}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung
- Raster-Auger-Spektrometer Perkin-Elmer (Physical Electronics), Super-SAM
- Für die elektrochemischen Messungen
 - Potentiostat Amel 549
 - Funktionsgenerator Amel 566
 - Amperemeter Amel 668/RM
 - XY-Schreiber Houston omnigraphic 2000

11. Literaturverzeichnis

- [1] O.A.Neumann (Herausgeber)
"Römpps Chemie-Lexion", 7. Auflage,
Franck'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1974
- [2] J.O'M.Bockris, A.K.N.Reddy
"Modern Electrochemistry", Vol. 2,
Plenum Press, New York 1970, S. 1141 ff
- [3] W.T.Grubb, Nature 198,883(1963)
- [4] D.T.Sawyer, J.L.Roberts
"Experimental Electrochemistry for Chemists",
J.Wiley and Sons, New York 1974, S. 60 f
- [5] W.D.Bancroft, Z.Phys. 10,378(1892)
- [6] I.M.Kolthoff, N.Tanaka, Anal.Chem. 26,632(1954)
- [7] J.K.Lee, R.N.Adams, C.E.Bricker
Anal.Chim.Acta 17,321(1957)
- [8] F.C.Anson, J.J.Lingane, J.Am.Chem.Soc. 79,4901(1957)
- [9] F.Baumann, I.Shain, Anal.Chem. 29,303(1957)
- [10] D.A.J.Rand, R.Woods, J.Electroanal.Chem. 14,632(1971)
- [11] A.Mitchell, D.A.J.Rand, R.Woods
J.Electroanal.Chem. 89,11(1978)
- [12] R.N.Adams
"Electrochemistry at Solid Electrodes",
M.Dekker Inc., New York 1969
- [13] R.E.Panzer, P.J.Elving, Electrochim.Acta 20,635(1975)
- [14] W.J.Blaedel, G.A.Mabott, Anal.Chem. 50,933(1978)
- [15] V.S.Galinker, Izvest.Vysshikh Ucheb.Zavedenii,
Khim.i Khim.Tekhnol. 4,189(1961)
- [16] R.K.Terekhova, Ref.Zh., Khim. 1966(3),
Pt.I, Abstr. Nr. 3G36
- [17] E.Scaramo, S.Signoretti
J.Electroanal.Chem. 1,218(1959)
- [18] I.M.Kolthoff, C.J.Sambucetti
Anal.Chim.Acta 21,17 und 155 (1959)

- [19] E.Scaramo, Anal.Chim.Acta 16,365(1957)
- [20] R.B.Escue, T.H.Tidwell, D.K.Dickie
J.Electroanal.Chem. 12,220(1966)
- [21] D.C.Grahame, Anal.Chem. 30,1736(1958)
- [22] A.J.Appleby, J.Electrochem.Soc. 117,1157(1970)
- [23] K.K.Konrad, Proc.10th Natl.Anal.Instr.Symp.,
San Francisco 1964, S.35
- [24] M.Haissinski, A.Codie, M.Cottin
J.Chim.Phys. 44,234(1947)
- [25] C.N.Reilley, Anal.Chem. 30,765(1958)
- [26] S.Megregian, Anal.Chem. 29,1063(1957)
- [27] P.R.Moses, L.Wier, R.W.Murray
Anal.Chem. 47,1882(1975)
- [28] E.C.Dutoit, F.Cardon, W.P.Gomes
Ber.Bunsenges.f.phys.Chem. 80,475(1976)
- [29] K.L.Hardee, A.J.Bard,
J.Electrochem.Soc. 124,215(1977)
- [30] D.J.Curran, K.S.Fletcher, Anal.Chem. 40,78(1968)
- [31] D.J.Curran, K.S.Fletcher, Anal.Chem. 40,1804(1968)
- [32] D.J.Curran, K.S.Fletcher, Anal.Chem. 42,1663(1970)
- [33] E.Pungor, A.Weser
Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 61,241(1969)
- [34] T.R.Mueller, R.N.Adams, Anal.Chim.Acta 23,467(1960)
- [35] A.M.Hartley, H.D.Axelrod
J.Electroanal.Chem. 18,115(1968)
- [36] E.Jackson, D.A.Pantony
J.Appl.Electrochem. 1,113 und 283(1971)
- [37] F.Mazza, S.Trasatti, J.Electrochem.Soc. 110,847(1963)
- [38] J.F.Alder, B.Fleet, P.O.Kane
J.Electroanal.Chem. 30,427(1971)
- [39] D.N.Hume, I.M.Kolthoff, J.Am.Chem.Soc. 63,2805(1941)
- [40] A.M.Shams El Din, R.M.Saleh
Metalloberfl.-Angew.Elektrochem. 25,359(1971)

- [41] N.R.Armstrong, A.W.C.Lin, M.Fujihira, T.Kuwana
Anal.Chem. 48,741(1976)
- [42] P.Lemasson, G.Peslerbe, A.M.Baticle, P.Vennerau,
J.Electroanal.Chem. 86,395(1978)
- [43] D.B.Sepa, M.V.Vojnović, D.S.Ovcin, N.D.Pavlović
J.Electroanal.Chem. 51,99(1974)
- [44] A.Weser, E.Pungor
Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 59,319(1969)
- [45] D.B.Sepa, A.Damjanović, J.O'M.Bockris
Electrochim.Acta 12,746(1967)
- [46] M.Amjad, D.Pletcher, J.Electroanal.Chem. 59,61(1975)
- [47] J.P.Randin, A.K.Vijh, A.B.Chughtai
J.Electrochem.Soc. 120,1174(1973)
- [48] G.Lodi, E.Sivieri, A.DeBattisti, S.Trasatti
J.Appl.Electrochem. 8,135(1978)
- [49] D.Galizzioli, F.Tandardini, S.Trasatti
J.Appl.Electrochem. 5,203(1975)
- [50] L.J.J.Janssen, L.M.Starmans, J.G.Visser, E.Barendrecht
Electrochim.Acta 22,1093(1977)
- [51] A.T.Kuhn, C.J.Mortimer
J.Electrochem.Soc. 120,231(1973)
- [52] D.R.Rolison, K.Kuo, M.Umana, D.Brundage, R.C.Murray
J.Electrochem.Soc. 126,407(1979)
- [53] L.D.Burke, O.J.Murphy, J.Electroanal.Chem. 101,351(1979)
- [54] E.Newbery, J.Chem.Soc. 109,1107(1916)
- [55] H.J.T.Ellingham, A.J.Allmand
Trans.Faraday Soc. 19,748(1924)
- [56] E.J.Weeks, Chem.News 129,17(1924)
- [57] J.R.Partington, Chem.News 129,77(1924)
- [58] J.O'M.Bockris, Trans.Faraday Soc. 43,417(1947)
- [59] J.O'M.Bockris, H.Wroblowa
J.Electroanal.Chem. 7,428(1964)
- [60] A.S.Goralnik, Soviet Electrochem. 2,1090(1966)

- [61] A.T.Kuhn, C.J.Mortimer, G.C.Bard, J.Lindley
J.Electroanal.Chem. 34,1(1972)
- [62] S.Trasatti, J.Electroanal.Chem. 39,163(1972)
- [63] F.Benesovsky, R.Kieffer
"Encyclopedia of Chemical Technology", Vol.13,
J.Wiley and Sons, New York 1967, S. 814 ff
- [64] F.Benesovsky in
"Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie",
4. Auflage, Band 17, Verlag Chemie, Weinheim 1979,
S. 315 ff
- [65] G.V.Samsonov
"Chemie und Physik der Nitride",
Naukova Dumka, Kiew 1968
- [66] G.V.Samsonov, "Nitrides",
Natl.Bureau of Standards, Springfield 1969, S. 259 ff
- [67] J.O'M.Bockris, B.E.Conway (Herausgeber)
"Modern Aspects of Electrochemistry", Vol.1-7,
Butterworths, London
- [68] J.Horkans, M.W.Shafer, J.Electrochem.Soc. 124,1196(1977)
- [69] E.Wirz, Dissertation, Universität Zürich 1979
- [70] P.Ettmayer. Mh.Chem. 101,127(1970)
- [71] G.Hägg, Z.Phys.Chem. B7,339(1930)
- [72] R.Woods, Electroanal.Chem. 9,1(1976)
- [73] F.G.Will, C.A.Knorr, Z.f.Elektrochemie 64,258(1960)
- [74] D.T.Sawyer, J.L.Roberts
"Experimental Electrochemistry for Chemists",
J.Wiley and Sons, New York 1974, S. 75
- [75] S.Tolansky
"An Introduction to Interferometry", 4. Auflage,
Longman, London 1966
- [76] ASTM-File Nr.4-809

- [77] C.S.Barett
"Structure of Metals", 2nd edition,
Mc Graw-Hill, London 1953, S. 465 ff
- [78] N.V.Troitsaya, Z.G.Pinsker, Sov.Phys.Cryst. 4,33(1959)
- [79] P.Ettmayer, Mh.Chem. 101,127(1970)
- [80] ASTM-File Nr.25-1366
- [81] H.G.Schneider
Freiberger Forschungshefte B71, (1964)
- [82] H.G.Schneider, Neue Hütte 8,494(1963)
- [83] R.Aasper, Dissertation, Universität Zürich 1975
- [84] H.G.Schneider, "Epitaxie, Endotaxie",
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,
Leipzig 1969
- [85] J.A.Bearden, A.F.Burr, Rev.Mod.Phys. 39,125(1967)
- [86] W.E.Swartz, D.M.Hercule, Anal.Chem. 43,1774(1971)
- [87] T.A.Carlson, "Photoelectron and Auger Spectroscopy",
Plenum Press, New York 1975
- [88] D.A.Penn, J.Electr.Spectr. 9,29(1976)
- [89] S.Evans, R.G.Prichard, J.M.Thomas
J.Electr.Spectr. 14,341(1978)
- [90] A.J.Bard (Herausgeber)
"Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements",
Vol. VII, M. Dekker Inc., New York 1978
- [91] Th.Heumann, G.Hauck
Ber.Bunsenges.phys.Chem. 71,404(1967)
- [92] L.Kiss, A.Körösi, Magy.Kem.Foly. 73,169(1967)
- [93] H.Gerischer, W.Vielstich, Z.phys.Chem.N.F. 3,16(1955)
- [94] J.Heyrovsky, D.Ilković
Coll.Czech.Chem.Comm. 7,198(1935)
- [95] C.Olson, R.N.Adams, Anal.Chim.Acta 29,358(1963)

- [96] H.Remy, "Lehrbuch der anorganischen Chemie",
Band 1, 10. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft,
Leipzig 1960, S. 621 ff
- [97] H.Monien, J.Electroanal.Chem. 20,119(1969)
- [98] B.Kastening, L.Holleck
J.Electroanal.Chem. 27,355(1970)
- [99] G.M.Habashi, Z.anorg.allg.Chem. 306,312(1960)
- [100] A.J.Bard (Herausgeber)
"Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements",
Vol.IV, M.Dekker Inc., New York 1975
- [101] M.Ariel, U.Eisner, J.Electroanal.Chem. 5,362(1963)
- [102] R.J.Nowak, W.Kutner, H.B.Mark, A.G.MacDiarmid
J.Electrochem.Soc. 125,232(1978)

Lebenslauf:

Als Bürger von Zürich wurde ich, Jürg Oskar Hertz, am 5. April 1949 in Zürich geboren. Nach dem Besuch der Primarschule in Rümlang und des Realgymnasiums in Zürich, wo ich im Herbst 1969 die Matura Typus B bestand, immatrikulierte ich mich im Wintersemester des gleichen Jahres an der philosophischen Fakultät II der Universität Zürich mit Hauptfach Chemie. Nach dem Diplom, das ich im Sommer 1976 erwarb, begann ich mit der vorliegenden Dissertation, die unter der Leitung von Prof.Dr.H.R.Oswald am anorganisch chemischen Institut der Universität Zürich durchgeführt wurde, wo ich seit Dezember 1975 als kantonaler Assistent angestellt bin.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen, Seminarien, Uebungen und Praktika bei folgenden Dozenten:

H.Arend, E.Brun, S.Chen, A.S.Dreiding, E.Dubler, C.H.Eugster, H.Fischer, R.Grauer, J.R.Günter, E.Hadorn, H.J.Hediger, W.Heinzelmann, M.Hesse, W.Kündig, H.Labhart, K.de Lorenzo, W.Ludwig, V.Meyer, H.R.Oswald, W.v.Philipsborn, H.Schmid, H.Staub, P.Tardent, B.Thueler, B.L.v.d.Waerden, G.Wagnière, F.Waldner, H.Werner, A.Wyttenbach.

